

Helikal chirale Polyacetylene in Katalyse und Analytik

Dem Fachbereich Chemie der Technischen Universität Darmstadt
zur Erlangung des akademischen Grades eines
Doktor rerum naturalium (Dr. rer. nat.)
genehmigte Dissertation eingereicht von
Dipl.-Chem. Nils-Christopher Meyer aus Hamburg

Referent:	Prof. Dr. M. Reggelin
Korreferent:	Prof. Dr. M. Rehahn, Prof. Dr. C. Griesinger
Tag der Einreichung:	20. Februar 2012
Tag der mündlichen Prüfung:	30. April 2012

D 17


Darmstadt, 2012





*Dörte , Jan-Ole
und meinen Eltern*





*„Success is the ability to go from one failure
to another with no loss of enthusiasm.”*

-Sir Winston Churchill-

Inhaltsverzeichnis

1	EINLEITUNG.....	1
1.1	Polymere.....	1
1.2	Anwendung helikal chiraler Polymere in der Katalyse.....	2
2	STAND DER FORSCHUNG.....	8
2.1	Statisch helikale Polymere.....	8
2.1.1	Polytriarylmethylmethacrylate	8
2.1.2	Polyisocyanide.....	10
2.1.3	Polychinoxaline	12
2.2	Dynamisch helikal Polymere.....	14
2.2.1	Polyisocyanate.....	14
2.2.2	Polysilane	15
2.2.3	Polyacetylene.....	18
2.3	Verwendung von helikal chiralen Polymeren in der Kernresonanzspektroskopie.....	23
2.3.1	Konstitutionsbestimmung mittels Kernresonanzspektroskopie	23
2.3.2	Bestimmung der räumlichen Struktur mittels Kernresonanz-spektroskopie.....	24
2.3.3	Dipolare Kopplungen	27
2.3.4	Orientierungsmedien	35
2.3.5	Flüssigkristalline Phasen	38
3	ZIELSETZUNG	44
4	ERGEBNISSE.....	46
4.1	Arbeiten zu Polyacetylen-basierte helikal chirale Organokatalysatoren.....	46
4.1.1	Propargylamid-basierte Monomere mit Imidazol-Funktionalitäten.....	46
4.1.2	Propargylamid basierte Monomere mit Thioharnstoff-Funktionalitäten	50
4.1.3	Phenylacetylen-basierte Monomere mit Thioharnstoff-Funktionalitäten.....	52
4.1.4	Untersuchung der katalytischen Eigenschaften des Monomers 90	58

4.1.5	Untersuchung der katalytischen Eigenschaften von <i>poly-83-co-90</i>	59
4.2	Charakterisierung des neuartigen helikal chiralen Polyacetylens <i>poly-83</i>	60
4.2.1	Synthese und Polymerisation des Monomers 83	60
4.2.2	Bestimmung der Struktur des helikal chiralen Polymers <i>poly-83</i>	62
4.2.3	Bestimmung der chiroptischen Eigenschaften des helikal chiralen Polymers <i>poly-83</i>	68
4.2.4	Untersuchung der flüssigkristallinen Eigenschaften des helikal chiralen Polymers <i>poly-83</i>	72
4.3	Helikal chirale Polyacetylene als Orientierungsmedien für die NMR-Spektroskopie	76
4.3.1	Bestimmung der RDCs von (+/-) Isopinocampheol in <i>poly-83</i>	76
4.3.2	Vergleich der Orientierungseigenschaften von <i>poly-83</i> mit anderen bekannten flüssigkristallinen Orientierungsmedien	84
4.3.3	Bestimmung der RDCs von Isopinocampheol in <i>poly-83</i> bei unterschiedlichen Temperaturen	87
4.3.4	Bestimmung der RDCs von Isopinocampheol in <i>poly-83</i> in unterschiedlichen Lösungsmitteln.....	91
4.3.5	Bestimmung der RDCs von Strychnin in <i>poly-83</i>	96
4.4	Versuche zur Synthese eines Gels auf Basis von <i>poly-83</i>	101
4.4.1	Copolymerisation von 83 mit einem bifunktionellen Monomer.....	101
4.4.2	Quervernetzung durch Hydrosilylierung	102
5	ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK	105
5.1	Zusammenfassung.....	105
5.2	Ausblick	110
6	EXPERIMENTELLER TEIL	113
6.1	Allgemeine Arbeitsbedingungen.....	113
6.2	Monomersynthesen zu funktionalisierten Propargylamiden.....	115
6.2.1	Synthese des Imidazolfunktionalisierten Monomers 61	115

6.2.2	Synthese von 1-(3,5-Bis(trifluoromethyl)phenyl)-3-(prop-2-yn-1-yl) thioharnstoff 66	117
6.3	Monomersynthesen zu Thioharnstoff-funktionalisierten Phenylacetylenen	118
6.3.1	Synthese von 1-(3,5-Bis(trifluoromethyl)phenyl)-3-(4-ethinylphenyl) thioharnstoff 84	118
6.3.2	Synthese von 1-(3,5-Bis(trifluoromethyl)phenyl)-3-(5-ethinylpyridin-2-yl)thioharnstoff 90	120
6.4	Monomersynthesen der Aminosäure-funktionalisierten Phenylacetylenen	124
6.4.1	4-Ethinylbenzoesäure 101	124
6.4.2	Synthese der Aminosäureester	125
6.4.3	AAV 2: Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Synthese Aminosäure-basierten Phenylacetylenen mit CDI	126
6.4.4	AAV 3: Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Synthese Aminosäure-basierten Phenylacetylenen nach Schotten-Baumann	127
6.4.5	Synthese von Sebacinsäuredipropargylester 102	130
6.5	Thioharnstoff katalysierte Transferhydrierung von 3-Nitrophenylacrylsäureethylester ..	131
6.6	Polymerisationen	132
6.6.1	AAV 4: Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Polymerisation von Monosubstituierten Acetylenen mit Rhodium-Katalysatoren	132
6.7	Versuche zur Quervernetzung	138
6.7.1	AAV 5: Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Quervernetzung Vinyl-funktionalisierten Polyacetylenen durch Hydrosilylierung	138
6.8	Untersuchung der Orientierungseigenschaften von <i>poly-83</i>	140
6.8.1	Präparation der flüssigkristallinen Proben	140
6.8.2	Durchführung der NMR-Experimente	143
7	ANHANG	144
7.1	Literatur	144

7.2	Daten und Datenanpassungen Kleinwinkel-Neutronenstreuung	150
7.3	Verwendete NMR Sequenzen.....	151
7.4	Daten aus den HotFCHT Berechnungen.....	153
7.4.1	Tensor für gemittelte Daten für (+)-IPC in Chloroform-D ₁ gemessen in <i>poly-83</i>	153
7.4.2	Tensor aus gemittelte Daten für (-)-IPC in Chloroform-D ₁ gemessen in <i>poly-83</i>	155
7.4.3	Tensor für (+)-IPC in Chloroform-D ₁ gemessen in PPEMG.....	156
7.4.4	Tensor für (-)-IPC in Chloroform-D ₁ gemessen in PPEMG.....	158
7.4.5	Tensor für (+)-IPC in Chloroform-D ₁ gemessen in PBLG _{HMW}	160
7.4.6	Tensor für (-)-IPC in Chloroform-D ₁ gemessen in PBLG _{HMW}	161
7.4.7	Vergleich der Orientierungen der Tensoren in den unterschiedlichen Orientierungsmedien in Chloroform-D ₁	163
7.4.8	Daten für (-)-IPC gemessen in <i>poly-83</i> bei unterschiedlichen Temperaturen in Chloroform-D ₁	164
7.4.9	Vergleich der Daten für (-)-IPC gemessen in <i>poly-83</i> bei unterschiedlichen Temperaturen in Chloroform-D ₁	169
7.4.10	Vergleich der Daten für (+)-IPC gemessen in <i>poly-83</i> in unterschiedlichen Lösungsmitteln.....	169
7.4.11	Vergleich der Daten für Strychnin gemessen in Phasen von <i>poly-84</i> und PELG in Chloroform-d ₁	173

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1-1: Sekundärstrukturen von Polymeren: a) gestreckte Kette (rigid rod); b) ungeordnetes Knäuel (random coil); c) gefaltete Kette (pleated sheets); d) Helix (helix).	1
Abbildung 1-2: Eine rechtshändige (rot) und eine linkshändige (blau) Helix.	2
Abbildung 1-3: Klassen möglicher polymergebundener Katalysatoren; A <i>random coil, single site</i> ; B <i>random coil, multiple site</i> ; C stereoregulär, <i>ordered, multiple site</i> . Die blauen Ovale stehen für die katalytisch aktiven Zentren.	3
Abbildung 1-4: Typische Vertreter für die verschiedenen Gruppen von Organokatalysatoren ^[18a] .	6
Abbildung 2-1: Vertreter für helikale Polymere mit hoher Helixinversionsbarriere. Polymethacrylate <i>poly-13</i> , Polychinoxaline <i>poly-14</i> und Polyisocyanide <i>poly-15</i> .	8
Abbildung 2-2: Initiatoren für gangselektive Polymerisation von Diisocyaniden.	13
Abbildung 2-3: Typische Vertreter für dynamische Polymere mit niedriger Helixinversionsbarriere; Polyisocyanate <i>poly-29</i> , Polysilane <i>poly-30</i> , Polyacetylene <i>poly-31</i> .	14
Abbildung 2-4: Persistenzlängen von Polysilanen mit verschiedenen Seitenketten ^[47a] .	16
Abbildung 2-5: Polysilane, die C-F...Si-Wechselwirkungen ausbilden, a) intramolekular, b) intermolekular ^[56] .	17
Abbildung 2-6: Mögliche Isomere des Polyacetylenrückgrates ^[61] .	19
Abbildung 2-7: Bekannte Acetylen-Grundkörper für helikal chirale Polyacetylene.	20
Abbildung 2-8: Beispiele für Polyacetylene mit bekannten Persistenzlängen ^[65-67] .	20
Abbildung 2-9: Wasserstoffbrückenstabilisiertes Polymer 51 mit hoher Persistenzlänge in unpolaren Lösungsmitteln ^[69] .	21
Abbildung 2-10: Schematische Darstellung über die per NMR-Experimente zugänglichen skalaren Kopplungen.	24
Abbildung 2-11: Die Abhängigkeit der 3J -Kopplungskonstante vom Diederwinkel θ entsprechend der Karplus-Beziehung $^3J_{HH}=A+B*\cos(\theta)+C*\cos(2\theta)$ ^[83b] .	25
Abbildung 2-12: Schematische Darstellung der aus NOE-Kontakten gewonnenen Distanzinformationen.	26
Abbildung 2-13: Schematische Darstellung eines dipolar gekoppelten Spinpaares mit der für die Größe der dipolaren Kopplung wichtigen Winkelbeziehung θ und dem Abstand der Kerne r_{IS} . (Abbildung der Literatur entnommen ^[92]).	28

Abbildung 2-14: Beispiele für die Zugänglichkeit von dipolaren Kopplungen aus NMR-Spektren. A) Starke Orientierung: die polare Kopplung ist nur durch Simulation des Spektrums zugänglich (Abbildung der Literatur entnommen ^[94]). B) Schwache Orientierung: residuale dipolare Kopplung direkt aus Linienaufspaltung zugänglich (Abbildung der Literatur entnommen ^[93]).	30
Abbildung 2-15: Schematische Darstellung eines IS-Kernspinpaares im Hauptachsensystem des Wahrscheinlichkeitstensors (Abbildung der Literatur entnommen ^[96]).	31
Abbildung 2-16: Ablauf einer Strukturanalyse mit SVD. Zunächst erfolgt die Berechnung des Alignment-Tensors aus den experimentell bestimmten $RDCs^{exp}$ und dem Strukturvorschlag. Gleichzeitig werden die erwarteten $RDCs^{theo}$ erhalten. Eine Korrelation von RDC^{exp} mit RDC^{theo} ermöglicht eine Aussage über die Güte des Strukturvorschlags (Abbildung der Literatur entnommen ^[97b]).	33
Abbildung 2-17: Vergleich der beobachteten und berechneten RDCs von Strychnin. Schwarze Rauten geben eine korrekte Zuordnung und helle Quadrate eine inkorrekte Zuordnung der diastereotopen Protonen an C20 wieder (Abbildung der Literatur entnommen ^[90a]).	34
Abbildung 2-18: Von Shapiro untersuchte Verbindungen mit zugeordneten Signalen und Sesselkonformationen, und Verteilung der dipolaren Kopplungen (Abbildung der Literatur entnommen ^[98]).	35
Abbildung 2-19: 2H -NMR-Spektren von verschiedenen deuterierten Lösungsmitteln in gequollenem und gestrecktem Gummi (Abbildung der Literatur entnommen ^[111]).	36
Abbildung 2-20: Polystyrolstab in verschiedenen Quellzuständen innerhalb und außerhalb eines NMR-Röhrchen (Abbildung der Literatur entnommen ^[109]).	37
Abbildung 2-21: Die zwei verschiedenen Modelle zur Beschreibung flexibler Mesogene. Im <i>freely-joint-chain</i> Modell wird das Polymer (Mesogen) in hypothetische Segmente (Kuhn-Segmente) unterteilt, die flexibel miteinander verbunden sind. Im <i>persistent-chain</i> Modell wird die Flexibilität über das gesamte Polymer verteilt.	40
Abbildung 2-22: Darstellung eines 1H -entkoppelten 2H -NMR-Spektrums eines monodeuterierten racemischen Gemisches in anisotroper Phase. a) in einem achiralen Medium b) in einem chiralen Medium. $\Delta\nu_{Q1}$ und $\Delta\nu_{Q2}$ sind die Aufspaltungen der einzelnen Enantiomere (Abbildung der Literatur entnommen ^[99]).	42
Abbildung 4-1: 1H -NMR (500 MHz, 300 K, $CDCl_3$); rot: Spektrum von <i>N</i> -Methylimidazol mit der entsprechenden Signalzuordnung; blau: Spektrum von <i>N</i> -Methylimidazol nach einer Zugabe von 20 mol% $[(Rh(nbd)Cl)_2]$	49

Abbildung 4-2: ^1H - ^{15}N -HMBC-Spektren (500 MHz, 300 K, CDCl_3); rot: das Spektrum von freiem <i>N</i> -Methylimidazol; blau: das Spektrum nach einer Zugabe von 20 mol% $[(\text{Rh}(\text{nbd})\text{Cl})_2]$. In Rot ist die Zuordnung der Stickstoffatome für das <i>N</i> -Methylimidazol angegeben.	50
Abbildung 4-3: Von Schreiner <i>et al.</i> vorgestellter planarer Thioharnstoff-Organokatalysator 11 ^[132a]	50
Abbildung 4-4: Pyridin-substituierter Thioharnstoff-Katalysator 88 mit angedeuteter zwitterionischer Struktur.	55
Abbildung 4-5: ^{19}F - ^1H -NMR Spektrum (376 MHz, 298 K, DMSO [D_6]) von <i>poly</i> - 83-co-90	57
Abbildung 4-6: CD-Spektren von <i>poly</i> - 83-co-90 bei unterschiedlichen Temperaturen in Chloroform.	57
Abbildung 4-7: Struktur des literaturbekannten Monomers 82 und des neuen Monomers 83	60
Abbildung 4-8: ^1H -NMR von <i>poly</i> - 83 in Chloroform- d_1	62
Abbildung 4-9: Raman-Spektrum von 83 (links) und von <i>poly</i> - 83 (rechts).....	63
Abbildung 4-10: Ausschnitte aus den IR-Spektren des Monomers 83 in KBr (links) und <i>poly</i> - 83 in Toluol (rechts).	63
Abbildung 4-11: Vergleich der GPC-Eluationsdiagramme von <i>poly</i> - 83 (Beispiel NM 325) in DCM und in THF.	64
Abbildung 4-12: Rasterkraftmikroskopische Bilder, aufgenommen im Kontaktmodus auf HOPG. Links: das Höhenprofil; rechts: die Wiedergabe der Phasenverschiebungen.....	66
Abbildung 4-13: Rasterkraftmikroskopische Bilder, aufgenommen im „Tapping“-Modus auf HOPG. Links: das Höhenprofil; rechts: die Wiedergabe der Phasenverschiebungen; links unten: das Höhenprofil des Schnittes durch den Einzelstrang.	66
Abbildung 4-14: Kleinwinkel-Neutronenstreuprofile von <i>poly</i> - 83 in Tetrachlorkohlenstoff (rechts) und Chloroform (links), mit den entsprechenden Datenanpassungsgeraden (schwarz).	67
Abbildung 4-15: CD-Spektren von <i>Poly</i> - 83 in verschiedenen Lösungsmitteln bei 20°C.....	69
Abbildung 4-16: CD-Spektren von <i>poly</i> - 83 in Chloroform bei unterschiedlichen Temperaturen.....	70
Abbildung 4-17: Temperaturabhängigkeit der molaren Elliptizität von <i>poly</i> - 83 bei 313.5 nm in Chloroform bei unterschiedlichen Temperaturen.....	70
Abbildung 4-18: CD-Spektren von <i>poly</i> - 83 in Chloroform bei 20°C bei unterschiedlichen Konzentrationen von Trifluoressigsäure.	71

Abbildung 4-19: CD-Spektren von <i>poly-83</i> in Chloroform bei 20°C bei unterschiedlichen Konzentrationen von Triethylamin.	71
Abbildung 4-20: ² H-NMR-Spektren von flüssigkristallinen Phasen von <i>poly-83</i> in verschiedenen Lösungsmitteln. Bei 2.5 ppm befindet sich jeweils das Lösungsmittelsignal der DMSO-d ₆ -Kapillare. Blau: C ₆ D ₆ -Spektrum in einer Phase in Tetrachlorkohlenstoff bei (w/w) = 14.6 %. Rot: Phase in Toluol- d ₈ (w/w) = 20.3 %. Schwarz: Phase in Chloroform- d ₁ (w/w) = 19.8 %.	73
Abbildung 4-21: Quadrupolaufspaltung des Deuteriumsignals von Chloroform-d ₁ in einer flüssigkristallinen Phase von <i>poly-83</i> bei einer Konzentration von 20.2(w/w)% bei verschiedenen Temperaturen.	74
Abbildung 4-22: Temperaturabhängigkeit der Quadrupolaufspaltung von Chloroform-d ₁ in einer Phase von <i>poly-83</i>	75
Abbildung 4-23: Struktur von (+)- und (-)-Isopinocampheol (IPC) mit entsprechender Nummerierung.	76
Abbildung 4-24: CLIP-HSQC-Spektrum von (-)IPC in einer flüssigkristallinen Phase von <i>poly-83</i> in Chloroform-d ₁ (blau); zum Vergleich isotropes CLIP-HSQC-Spektrum von IPC (rot). Grün eingekreist sind die Polymerrestsignale.	78
Abbildung 4-25: Vergleich der Gesamtkopplung ¹ T _{CH} ausgewählter Signale von (+)IPC (blau) und (-)IPC (rot).	79
Abbildung 4-26: Vergleich der Spuren der Signale von C ₄ H ₄ von (+)IPC und (-)IPC.	80
Abbildung 4-27: Gegenüberstellung der Gesamtkopplungskonstante ¹ T _{C-H} für je zwei Proben (+)IPC (rot) sowie (-)IPC (blau) in <i>poly-83</i> sowie für den isotropen Fall (schwarz).	81
Abbildung 4-28: Gegenüberstellung der RDCs für je zwei Proben (+)IPC (rot) sowie (-)IPC (blau) in <i>poly-83</i>	82
Abbildung 4-29: Darstellung der berechneten RDCs <i>D</i> _{CH} theo. als Funktion der gemessenen RDCs <i>D</i> _{CH} exp. für (-)IPC (in blau, links) und (+)IPC (in rot, rechts).	83
Abbildung 4-30: Dreidimensionale Darstellung der Eigenvektoren der Alignmenttensoren von (+)IPC (grün) und (-)IPC (rot).	84
Abbildung 4-31: Ausschnitt aus CLIP-HSQC-Spektren von (+)IPC in Chloroform (in blau) in <i>poly-84</i> und zum Vergleich ein Spektrum in PBLG _{HMW} (in rot) gemessen.	86
Abbildung 4-32: Dreidimensionale Darstellung der Eigenvektoren der Alignmenttensoren von (+)IPC (grün) und (-)IPC (rot), für PPEMG, PBLG und <i>poly-83</i>	87
Abbildung 4-33: Ausschnitt aus dem Clip-HSQC-Spektrum von (+)IPC mit den Signalen von C ₄ H ₄ und C ₅ H ₅ bei 293 K (blau), 298 K (rot), 303 K (violett).	88

Abbildung 4-34: Auftragung der RDCs (D_{CH}) von (+)IPC in <i>poly</i> -83 bei 293 K (rot), 298 K (blau), 303 K (grün).....	89
Abbildung 4-35: Auftragung der RDCs für ausgewählte Kopplungen bei unterschiedlichen Temperaturen.....	89
Abbildung 4-36: Dreidimensionale Darstellung der Eigenvektoren der Alignmenttensoren von (+)IPC in <i>poly</i> -83 bei 293 K (blau), 298 K (grün), 303 K (rot).	91
Abbildung 4-37: Ausschnitt aus CLIP-HSQC-Spektren von (+)IPC in flüssigkristallinen Phasen von Tetrachlormethan (14.6w/w%) (blau) und in einer flüssigkristallinen Phase in Chloroform- d_1 (20 w/w%; rot).	92
Abbildung 4-38: Ausschnitt aus einem CLIP-HSQC-Spektren von (+)IPC in Toluol- d_8 (blau) und Chloroform- d_1 (rot).	92
Abbildung 4-39: Auftragung der RDCs von (+)IPC gemessen in Tetrachlormethan (rot), Toluol- d_8 (blau) und Chloroform- d_1 (grün).	94
Abbildung 4-40: Dreidimensionale Darstellung der Eigenvektoren der Alignmenttensoren von (+)IPC in <i>poly</i> -83 in Toluol- d_8 (grün) und Tetrachlormethan (rot).....	95
Abbildung 4-41: Struktur von Strychnin mit entsprechender Nummerierung der Atome.	96
Abbildung 4-42: CLIP-HSQC-Spektrum von Strychnin in <i>poly</i> -83 und Chloroform- d_1 (blau). Isotropes CLIP-HSQC-Spektrum von Strychnin (rot). Die Polymerrestsignale sind durch grüne Kreise markiert.	97
Abbildung 4-43: Vergleich des isotropen Spektrums (rot) und des anisotropen Spektrums (blau) einiger ausgewählter Signale von Strychnin.	97
Abbildung 4-44: Darstellung der berechneten RDC $^1D_{CH}$ theo. als Funktion der gemessenen $^1D_{CH}$ exp. für Strychnin in PELG (blau, links) und <i>poly</i> -83 (rot, rechts).	99
Abbildung 4-45: Dreidimensionale Darstellung der Eigenvektoren der Alignmenttensoren für Strychnin in <i>poly</i> -83 (grün) und PELG (rot).	100
Abbildung 4-46: Copolymerisation von 102 und 83 entsprechend dem etablierten Protokoll zum Polymergel <i>poly</i> -83-co-102.	102
Abbildung 4-47: Ein mit Blasen durchsetztes Gel, erhalten aus der Copolymerisation von 83 und 102.	102
Abbildung 4-48: CD-Spektren von <i>poly</i> -105 und <i>poly</i> -83-co-105 in Tetrahydrofuran bei 20°C.	103
Abbildung 4-49: Ein durch Hydrosilylierung erhaltenes Gel von <i>poly</i> -105. Auf der linken Seite (dunkelgefärbt) ein Bereich hoher Katalysator-Konzentration (dadurch spröde), rechts ein weicherer (hellerer) Teil mit Gaseinschlüssen.	104

Abbildung 5-1: In dieser Arbeit entwickelte, nicht literaturbekannte funktionelle Acetylenmonomere.	105
Abbildung 5-2: Neuentwickeltes, nicht literaturbekanntes chirales Acetylen-Monomer 83.	106
Abbildung 5-3: Zum Vergleich sind Ausschnitte von verschiedenen Clip-HSQC-Spektren von (+)IPC dargestellt; in schwarz ein isotropes Spektrum , in blau ein anisotropes Spektrum in <i>poly</i> -83 und in rot ein anisotropes Spektrum in PBLG _{HMW} , sowie beispielhaft die 2D-Spuren für zwei Signale.	107
Abbildung 5-4: Stärke des enantiodifferenzierenden Effekts, dargestellt als $1 - \cos \beta_{\text{gen}}$ für (+) und (-)IPC in unterschiedlichen Orientierungsmedien.	108
Abbildung 5-5: Monomere, die für die Verwendung als Quervernetzer von <i>poly</i> -83 synthetisiert und untersucht wurden.	109
Abbildung 5-6: Potentielle basische katalytisch-aktive Monomere.	110
Abbildung 5-7: Modularer Aufbau des Monomers 83.	111
Abbildung 5-8: Styrol-funktionalisiertes Monomer zur Einbindung in Polystyrol mit dem Ziel der Bildung eines SAG-Gels.	112
Abbildung 6-1: Raman-Spektrum von <i>poly</i> -90.	136
Abbildung 6-2: Eluationsdiagramm von <i>poly</i> -83 -co-90 in THF.	137
Abbildung 6-3: Notwendige Utensilien zur Präparation einer flüssigkristallinen Phase von <i>poly</i> -83. Langes NMR-Röhrchen, Wägepapier, Glastab, Kappilare und Brenner.	140
Abbildung 6-4: Abgewogenes und verdichtetes <i>poly</i> -83.	141
Abbildung 6-5: Verdichtetes Polymer mit einem Glastab heruntergeschoben.	141
Abbildung 6-6: Abschmelzen der flüssigkristallinen Probe.	142
Abbildung 6-7: Verwendete Rotina Handzentrifuge mit 30cm Rotor und einsetzen für die NMR-Röhrchen.	142

Tabellenverzeichnis

Tabelle 4-1: Reaktionsbedingungen für Polymerisationsversuche der Monomere 61 , 64 und 67	48
Tabelle 4-2: Reaktionsbedingungen für Polymerisationsversuche mit den Monomeren 82 und 67 . Die Polymerisationen wurden unter Schlenk-Bedingungen durchgeführt, die Ölbadtemperatur betrug bei allen Versuchen 30°C. Die Polymergrößen wurden per GPC in THF gegen Polystyrol-Standards bestimmt.....	54
Tabelle 4-3: Reaktionsbedingungen für Copolymerisationsversuche der Monomere 83 und 90 . Die Polymerisationen wurden unter Schlenkbedingungen durchgeführt, die Ölbadtemperatur betrug bei allen Versuchen 30°C. Die Polymergrößen wurden per GPC in THF gegen Polystyrol-Standards bestimmt.....	56
Tabelle 4-4: Ergebnisse der GPC-Analytik in Tetrahydrofuran von <i>poly-83</i> bei unterschiedlichen Monomer/Initiator-Verhältnissen.....	65
Tabelle 4-5: Vergleich der Quadrupolaufspaltung von verschiedenen lyotrop flüssigkristallinen Phasen in Chloroform-d ₁ bei 303 K.....	73
Tabelle 4-6: Vergleich der Quadrupolaufspaltungen $\Delta\nu_Q$ und Signalbreiten $\Delta\nu_{Q1/2}$ einer flüssigkristallinen Phase in Chloroform-d ₁ von <i>poly-83</i> bei unterschiedlichen Temperaturen.....	74
Tabelle 4-7: ¹ H- und ¹³ C-chemischen Verschiebung von IPC und skalare ¹ J _{C-H} -Kopplungen.....	77
Tabelle 4-8: Beschreibung der Zusammensetzung der untersuchten Proben von <i>poly-83</i>	77
Tabelle 4-9: Auswertung der Gesamtkopplungskonstanten T _{C-H} von (+) und (-)IPC gemessen in einer flüssigkristallinen Phase von <i>poly-83</i> in Chloroform-d ₁ . Nummerierung entspricht Abbildung 4-23.....	80
Tabelle 4-10: RDCs von (+) und (-)IPC, gemessen in flüssigkristallinen Phasen von <i>poly-83</i> in Chloroform-d ₁ . Alle Werte sind in Hertz angegeben.....	82
Tabelle 4-11: Eigenschaften des berechneten Alignmenttensors in <i>poly-83</i>	83
Tabelle 4-12: Vergleich der Orientierungseigenschaften von PBLG _{HMW} , PPEMG und <i>poly-83</i> in Chloroform-d ₁	85
Tabelle 4-13: Vergleich der RDCs einer (+)IPC Probe bei unterschiedlichen Temperaturen in Chloroform-d ₁ . Alle Angaben in [Hz].....	88
Tabelle 4-14: Vergleich der Orientierungseigenschaften von (+)IPC bei drei unterschiedlichen Temperaturen in <i>poly-83</i>	90

Tabelle 4-15: Vergleich der Alignmenttensoren von (+)IPC bei unterschiedlichen Temperaturen mittels $\cos \beta_{\text{gen.}}$	90
Tabelle 4-16: Kopplungen von (+)IPC in <i>poly-83</i> in Tetrachlormethan und Toluol- d_8 bei Quadrupolaufspaltung von 250 bzw. 38 Hz.....	93
Tabelle 4-17: Vergleich der Orientierungseigenschaften von (+)IPC in drei unterschiedlichen Lösungsmitteln in <i>poly-83</i>	95
Tabelle 4-18: Vergleich der Alignmenttensoren von (+)IPC unterschiedlichen Lösungsmitteln mittels $\cos \beta_{\text{gen.}}$	95
Tabelle 4-19: Kopplungen von Strychnin in <i>poly-83</i> in Chloroform- d_1 bei einer Quadrupolaufspaltung von 53.1 Hz und 300 K.	98
Tabelle 4-20: Vergleich der Orientierungseigenschaften von Strychnin in PELG und <i>poly-83</i>	99
Tabelle 6-1: Polymerisation von 83 nach AAV 4.....	133
Tabelle 6-2: GPC-Analysen des <i>poly-83</i> mit verschiedenen Kettenlängen (Eluent: Tetrahydrofuran).	133
Tabelle 6-3: Polymerisation von 82 nach AAV 4.....	134
Tabelle 6-4: GPC-Analyse des <i>poly-82</i> (Eluent: Tetrahydrofuran).	134
Tabelle 6-5: Polymerisation von 106 nach AAV 5.....	134
Tabelle 6-6: GPC-Analyse des <i>poly-93</i> (Eluent: Tetrahydrofuran).	134
Tabelle 6-7: Polymerisation von 67 nach AAV 4.....	135
Tabelle 6-8: GPC-Analyse des <i>poly-67</i>	135
Tabelle 6-9: Polymerisation von 64 nach AAV 4.....	135
Tabelle 6-10: GPC-Analysen des <i>poly-67</i> in THF.....	136
Tabelle 6-11: Polymerisation von 90 nach AAV 5.....	136
Tabelle 6-12: Polymerisation von <i>poly-83-co-90</i> nach AAV 4.....	137
Tabelle 6-13: Polymerisation von <i>poly-83-co-106</i> nach AAV 4.....	138
Tabelle 6-14: GPC-Analysen des <i>poly-83-co-106</i> in THF.	138
Tabelle 6-15: Hydrosylierung von <i>poly-106</i> (NM-284) und <i>poly-83-co-106</i> (NM-300).	139

Schemaverzeichnis

Schema 1-1: a) Polynaphthol <i>poly-3</i> -katalysierte enantioselektive Reaktion von Diethylzink mit Benzaldehyd nach Pu ^[7] ; b) Rhodium katalysierte enantioselektive Hydrierung mit Phosphan-funktionalisierten Polypeptiden <i>poly-6</i> als Liganden nach Gilbertson ^[8]	4
Schema 2-1: Schematische Darstellung über die zwei möglichen Zugänge zu Polytriarylmethacrylaten; (a) über anionische Polymerisation; (b) über radikalische Polymerisation.	9
Schema 2-2: Palladiumkatalysierte asymmetrische allylische Substitution mit helikal chiralen Polymethacrylatliganden ^[10]	9
Schema 2-3: Asymmetrische Allylübertragung von Allyltrichlorsilan 20 auf Benzaldehyd 1 ; als Katalysator fungierte dabei das Polymer 19 . ^[29]	10
Schema 2-4: a) Polymerisation eines Isocyanoniddipeptids 22 mit einem Nickel(II) Katalysator; b) Wasserstoffbrückennetzwerk einer ₁ -Helix von Polyisocyanoniddipeptiden <i>poly-22</i> ^[36b]	11
Schema 2-5: Einfluss der Polymerisationsbedingungen von Phenylisocyanid 21 auf den Helixdrehsinn der Polyphenylisocyanide <i>poly-23</i> ^[39]	11
Schema 2-6: Oligomerisierung von Aryldiisocyanid 22 mit <i>iso</i> -Butylmagnesiumbromid ^[40] ..	12
Schema 2-7: Synthese von einhändig helikalen Polychinoxalinen nach Diastereomerentrennung.....	13
Schema 2-8: Polymerisation von Isocyanaten 33 und deren Abbau zu den cyclischen Trimeren 32	15
Schema 2-9: Beispiele für die Drehwertverstärkung bei der Polymerisation der deuterierten Monomere 34 und 35 ^[46]	15
Schema 2-10: Polymerisation von Dichlordialkylsilanen mit Natrium nach Fujiki <i>et al.</i> ^[47a] ..	16
Schema 2-11: Beispiele für die spezifische Reaktivität einzelner Katalysatorsysteme bei der Polymerisation von unterschiedlich substituierten Acetylen-Monomeren ^[48b]	18
Schema 2-12: Auswahl möglicher funktioneller Gruppen die von Rhodium-Dien Katalysatoren toleriert werden.....	19
Schema 2-13: Enantioselektive Katalyse der Addition von Diethylzink an Benzaldehyd 1 zu 53 mit 52 bzw. <i>poly-52</i> als Katalysator ^[70]	21
Schema 2-14: Organokatalytische asymmetrische Epoxidierung von Chalcon 55 zu 56 mit Polyacetyltripeptid <i>poly-54</i> als Katalysator ^[71]	22

Schema 4-1: Enantioselektive Silylierung des Diols 58 zu 59 mit Katalysator 57 nach Snapper ^[128]	46
Schema 4-2: Synthesekonzept für ein auf Monomer 61 basierendes helikal chirales Polyacetylen <i>poly-61</i>	47
Schema 4-3: Synthese des Monomers 61 ausgehend von kommerziell erhältlichem 2,2-Dimethylglycin 62	47
Schema 4-4: Synthese des <i>sergeant</i> -Monomers 67	48
Schema 4-5: Bis-Thioharnstoff-katalysierte Reaktionen; a) Aza-Henry-Reaktion, katalysiert durch einen Binaphthyl-basierten Bis-Thioharnstoff-Katalysator 71 nach Wulff ^[133] ; b) Morita-Baylis-Hillmann-Reaktion, katalysiert durch einen 1,2-Diaminocyclohexan-basierten Bis-Thioharnstoff-Katalysator 72 nach Nagasawa ^[134]	51
Schema 4-6: Synthese des Thioharnstoff-Monomers 79	51
Schema 4-7: Struktureller Vergleich von helikal chiralen Phenylacetylenen (links) und Propargylacetylenen (rechts).....	52
Schema 4-8: Verwendete chirale <i>sergeant</i> -Monomere 82 und 83	53
Schema 4-9: Synthese des <i>soldier</i> -Monomers 84	54
Schema 4-10: Synthese des Monomers 90	55
Schema 4-11: Asymmetrische Transferhydrierung von 3-Nitro-2-phenylacrylsäureethylester 94 zu 3-Nitro-2-phenylpropansäureethylester 96 nach List <i>et al.</i> mit dem Thioharnstoff-Katalysator 72 ^[138a]	58
Schema 4-12: Transferhydrierung von 94 zu 96 unter der Verwendung von Hantzsch-Ester 93 als Hydrid-Quelle und des Monomers 91 als Katalysator.	58
Schema 4-13: Transferhydrierung von 94 unter der Verwendung von Hantzsch-Ester als Hydrid-Quelle und das Copolymer <i>poly-83-co-90</i> als Katalysator.	59
Schema 4-14: Synthese des <i>L</i> -Valin-basierten Monomers 83	61
Schema 4-15: Polymerisation von 83 zu <i>poly-83</i>	61
Schema 4-16: Veresterung von Sebacychlorid 103 mit Propargylalkohol 104 zur Synthese des bifunktionellen Monomers 102	101
Schema 4-17: Synthese des Vinyl-funktionalisierten Monomers 105	103
Schema 4-18: Quervernetzung von <i>poly-105</i> mit Hexamethyltrisiloxan 107	104

Abkürzungen und Synonyme

ADEQUATE	<i>adequate double quantum transfer experiment</i>
AFM	<i>atomic force microscopy</i>
Boc	<i>tert.</i> -Butylcarbonat
Boc ₂ O	Di- <i>tert.</i> -butylcarbonat (Boc-Anhydrid)
CD	Circulärer Dichroismus
CDI	1,1'-Carbonyldiimidazol
COSY	Correlation spectroscopy
CSA	<i>chemical shift anisotropy</i>
DCM	Dichlormethan
DIPEA	Disopropylethylamin
DMAP	4-(Dimethylamino)-pyridin
DMF	Dimethylformamid
DMSO	Dimethylsulfoxid
DVB	Divinylbenzol
E	Diethylether
EE	Essigester
GPC	Gel-Permeations-Chromatographie
HMBC	<i>heteronuclear multiple bond correlation</i>
HMQC	<i>heteronuclear multiple quantum coherence</i>
HOPG	<i>highly ordered pyrolytic graphite</i>
HSQC	<i>heteronuclear single quantum coherence</i>
INADEQUATE	<i>incredible natural abundance double quantum transfer experiment</i>
LLC	<i>lyotropic liquid crystal</i>
NMR	<i>nuclear magnetic resonance</i>
nbd	Norbornadien
PE	Petrolether (40-60°C)
PBLG	<i>Poly-γ-Benzyl-L-glutamat</i>
PDI	<i>polydispersity index</i>
PDMS	Polydimethylsiloxan
PELG	<i>Poly-γ-Ethyl-L-glutamat</i>

PCBLL	<i>Poly-ε-Carbobenzyloxy-L-lysine</i>
<i>p</i> -TsOH	<i>p</i> -Toluolsulfonsäure
PS	Polystyrol
PVAC	Polyvinylacetat
RDC	Residual dipolar Coupling
RT	Raumtemperatur
SAG	Acronym: <i>strain induced alignment in a gel</i>
SANS	<i>small angle neutron scattering</i>
SDS	<i>sodium dodecyl sulfate</i>
SVD	<i>singular value decomposition</i>
TBAF	<i>tert.</i> -butylammoniumfluorid
TBD	Triazabicyclodecen
TBSCl	<i>tert.</i> -Butylsilylchlorid
TFA	<i>trifluoacetic acid</i> , Trifluoressigsäure
THF	Tetrahydrofuran
TMS	Trimethylsilyl
TOCSY	<i>total correlation spectroscopy</i>

1 Einleitung

1.1 Polymere

In unserem täglichen Leben sind wir umgeben von einer unübersehbaren Vielzahl von Polymeren verschiedenster Formen. Im Allgemeinen wird der Begriff des Polymers mit Plastik, also synthetischen Polymeren wie Polyethylen, in Verbindung gebracht. Dass aber auch ein Salamibrötchen aus einer Vielzahl von Polymeren, eben Biopolymeren wie Stärke und Proteinen, besteht, wird gerne vergessen.

Die Klasse der Polymere beinhaltet zahlreiche natürliche wie auch synthetische Materialien, die sehr unterschiedliche Eigenschaften aufweisen können.

Chemisch betrachtet ist ein Polymer ein Makromolekül, das sich aus sich wiederholenden Untereinheiten zusammensetzt, welche meist durch kovalente Bindungen verknüpft sind. Dabei ist die gleiche Mikroumgebung über das gesamte Makromolekül verteilt. Man spricht von Polymeren, wenn die Eigenschaften des Makromoleküls aus n Einheiten sich nicht von denjenigen eines Makromoleküls aus $n-1$ oder $n+1$ Grundbausteinen unterscheiden lassen. Falls dies nicht der Fall ist, spricht man von Oligomeren. Während Homopolymere aus nur einem Monomer bestehen, setzen sich die sogenannten Copolymere aus zwei oder mehreren verschiedenen Monomeren zusammen. Dabei können Polymere nicht nur linear, sondern auch verzweigt oder vernetzt vorliegen. So ergibt sich eine große Vielzahl von möglichen Polymerstrukturen mit unterschiedlichsten Eigenschaften. Neben dieser großen Varianz in der Primärstruktur können Polymere - entsprechend ihrer räumlichen Ausrichtung - verschiedene sekundäre Strukturen einnehmen. Diese werden in vier Hauptgruppen unterteilt: gestreckte Kette, ungeordnetes Knäuel, gefaltete Kette sowie Helix (Abbildung 1-1).

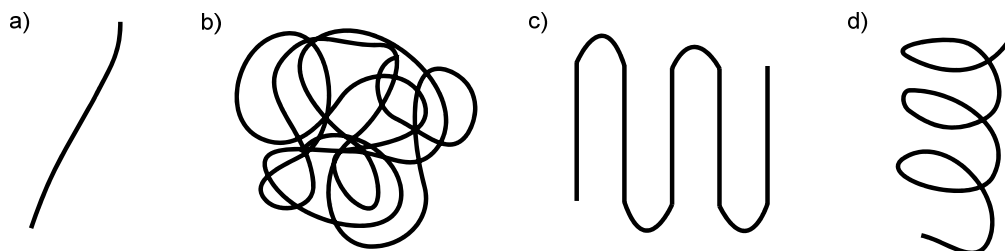


Abbildung 1-1: Sekundärstrukturen von Polymeren: a) gestreckte Kette (rigid rod); b) ungeordnetes Knäuel (random coil); c) gefaltete Kette (pleated sheets); d) Helix (helix).

Bei synthetischen amorphen Makromolekülen ist das ungeordnete Knäuel (Abbildung 1-1b) die dominierende Sekundärstruktur. Kristalline oder teilkristalline Polymere enthalten

besonders häufig gefaltete Makromolekülketten (Abbildung 1-1c). Die helikale Sekundärstruktur (Abbildung 1-1d) und die gestreckte Kette (Abbildung 1-1a) werden dagegen seltener gebildet. Viele Polymere weisen mehrere verschiedene sekundäre Strukturmerkmale innerhalb einer Kette auf.

Unter den möglichen Sekundärstrukturen ist die Helix von besonderem Interesse. Sie ist ein zentrales Motiv in biologischen Makromolekülen wie Proteinen und Ribonukleinsäuren (RNS und DNS). Dabei ist die wichtigste Eigenschaft der Helix ihre Chiralität. So gibt es eine rechtshändige (plus, p) und eine linkshändige (minus, m) Helix, die sich zueinander wie Bild und Spiegelbild verhalten (Abbildung 1-2).

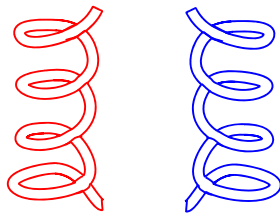


Abbildung 1-2: Eine rechtshändige (rot) und eine linkshändige (blau) Helix.

Die verschiedenen Sekundärstrukturen spielen besonders bei biologischen Polymeren eine große Rolle und bilden die Grundlage ihrer Funktion. Bei der Anwendung von synthetischen Polymeren spielt die Sekundärstruktur im Allgemeinen eine eher untergeordnete Rolle. Die Materialeigenschaften von Kunststoffen werden primär durch den Vernetzungs- und Polymerisierungsgrad gesteuert.

In der aktuellen Forschung allerdings wird zunehmend versucht, die Ausbildung bestimmter Sekundärstrukturen auszunutzen, um weitere Eigenschaften zu erhalten, die weit über die Fähigkeiten herkömmlicher Polymere hinausgehen.

1.2 Anwendung helikal chiraler Polymere in der Katalyse

Der Einzug von Polymeren in die Katalyse begründet sich auf dem Versuch, die Vorteile homogener (einphasiger) und heterogener (mehrphasiger) Katalysatorsysteme zu vereinen^[1]. Homogene Katalysatoren sind häufig selektiver und reaktiver als heterogene. Ihr Wirkmechanismus ist in der Regel detailliert aufgeklärt, so dass eine gezielte Katalysoptimierung möglich ist. Reaktionen an Festphasenoberflächen sind dagegen schwer zu untersuchen. Ein generelles Problem bei der Verwendung von homogenen Katalysatoren besteht allerdings in der vollständigen Abtrennung und eventuellen Rückgewinnung des Katalysators nach der Reaktion. In dieser Hinsicht sind heterogene Katalysatoren den homogenen Systemen deutlich überlegen.

Ein Ansatz, definierte Katalysatorsysteme zu erhalten, die gut aus dem Reaktionsgemisch wieder entfernt werden können, liegt in der Immobilisierung des Katalysators an polymeren Trägern^[2]. Das Konzept von Festphasen-unterstützten Reaktionen wurde in den 1960iger Jahren von Merrifield und Letsinger am Beispiel der Peptidsynthesen eingeführt^[3]. Bayer *et al.* verwendeten schließlich Mitte der 1970iger Jahren als eine der ersten Gruppen lösliche Polymere als Trägermaterial für die Katalyse, indem sie Rhodium-Verbindungen an Phosphan-funktionalisiertes Polystyrol komplexierten^[4]. Das entscheidende Kriterium ist die leichte Abtrennung des polymeren Katalysators aus der Reaktionslösung. Dies kann durch Ultrafiltration oder Ausfällen des Polymers realisiert werden. Es sind bereits verschiedene Arten von löslichen Polymeren mit katalytisch aktiven Zentren bekannt, die sich unter Berücksichtigung ihrer Struktur in drei Klassen einteilen lassen:^[5] *random coil, single site*, *random coil, multiple site* und *ordered, multiple site* (Abbildung 1-3)^[6].

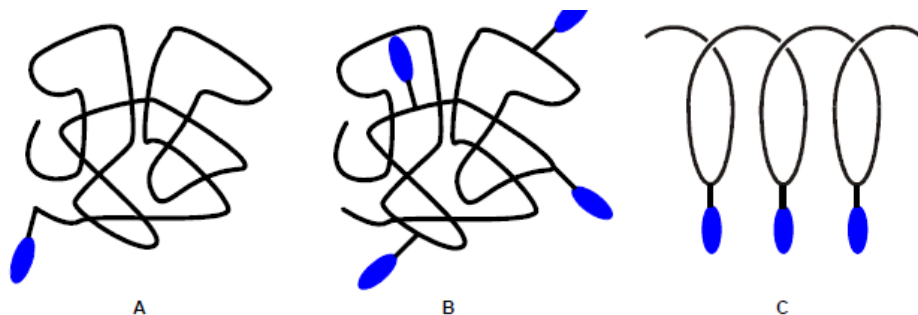


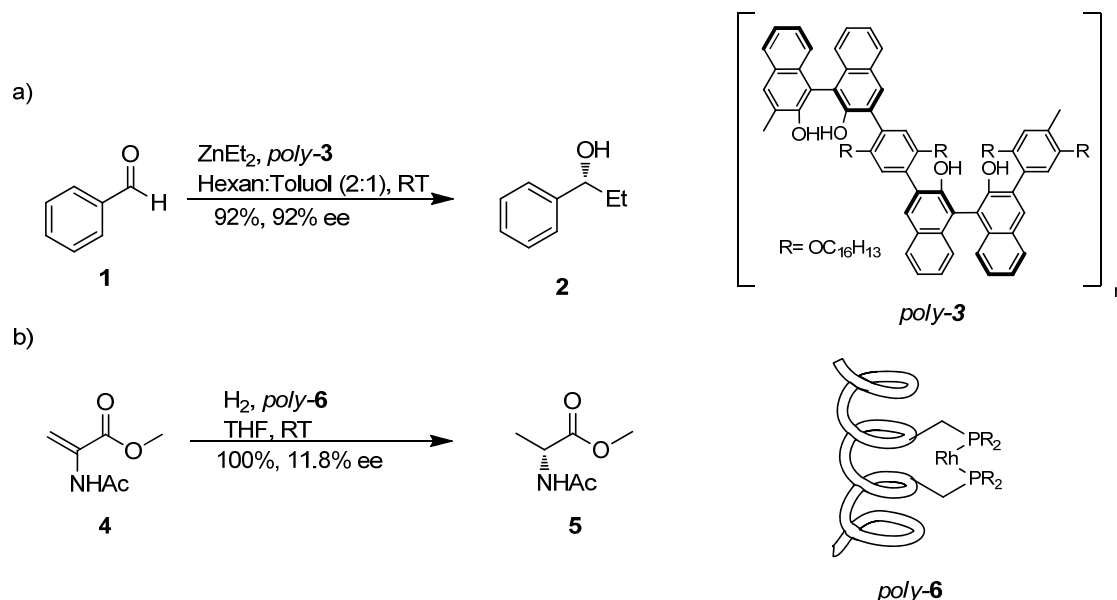
Abbildung 1-3: Klassen möglicher polymergebundener Katalysatoren; A *random coil, single site*; B *random coil, multiple site*; C stereoregulär, *ordered, multiple site*. Die blauen Ovale stehen für die katalytisch aktiven Zentren.

Die einfachste Möglichkeit, ein katalytische Zentrum an ein Polymer zu binden, besteht darin, genau ein katalytisch aktives Zentrum an ein lösliches *random coil*-Polymer wie Polystyrol oder Polyethylenglycol etc. anzuknüpfen (A, Abbildung 1-3). Diese *single site*-Polymere haben allerdings den Nachteil, dass man große Substanzmengen des Katalysators benötigt, weil die Belegungsdichte an reaktiven Einheiten nur gering ist. *Random coil, multiple site*-Polymere (B, Abbildung 1-3) kompensieren diesen Nachteil durch die Anknüpfung von mehreren katalytisch aktiven Zentren entlang der Polymerkette, was häufig durch Copolymer Synthese realisiert wird. Diese Polymere haben allerdings bei der Verwendung als Katalysatoren häufig schlechtere Ausbeuten und Stereoselektivitäten als die entsprechenden *single site*-Katalysatoren. Dies deutet darauf hin, dass die Mikroumgebung der katalytisch aktiven Einheiten sehr wichtig für eine effektive asymmetrische Kontrolle der Reaktion ist. Das stereoirreguläre Polymerrückgrat eines *random-coil*-Katalysators erzeugt aber auf Grund

seiner unterschiedlichen Konformationen entlang der Polymerkette zufällig orientierte, katalytische Zentren. Ein großer Nachteil dabei ist, dass die Positionen dieser Zentren sich nicht systematisch verändern lassen, um so eine erwünschte katalytische Aktivität oder Stereoselektivität zu erhalten.

Demgegenüber bieten die stereoregulären Polymere mit definierter Überstruktur, eine hohe Dichte an katalytisch aktiven Zentren, die sich zumindest prinzipiell alle in einer einheitlichen Mikroumgebung befinden können (C, Abbildung 1-3). Dies ist beispielsweise bei Polymeren mit helikaler Konformation der Fall.

Zu den ersten Beispielen für helikale Polymere in der Katalyse gehören die von Pu *et al.*^[7] beschriebenen Polynaphthol-Komplexe (Schema 1-1a) sowie die Phosphan-funktionalisierten Dodecapeptide von Gilbertson *et al.*^[8] (Schema 1-1b).



Schema 1-1: a) Polynaphthol *poly-3*-katalysierte enantioselective Reaktion von Diethylzink mit Benzaldehyd nach Pu^[7]; b) Rhodium katalysierte enantioselective Hydrierung mit Phosphan-funktionalisierten Polypeptiden *poly-6* als Liganden nach Gilbertson^[8].

In beiden Ansätzen wird die helikale Chiralität des Polymers durch enantiomerenreine Monomere erzeugt, deren Synthese und Aufreinigung allerdings sehr aufwendig ist. Des Weiteren kommt es zu möglichen kontraproduktiven (*mismatched*) Wechselwirkungen zwischen der axialen bzw. zentralen Chiralität des Monomers und der helikalen Sekundärstruktur des Polymers. Um dieses Problem zu umgehen, wurde im Arbeitskreis von Reggelin *et al.* daran gearbeitet stereoreguläre katalytisch aktive Polymere zu synthetisieren, die als einziges stereogenes Element die helikal-chirale Überstruktur des Rückgrates enthalten^[9]. Mehrere Katalysatorkomplexe basierend auf statischen Polymethacrylaten und dynamischen Polyisocyanaten wurden bereits untersucht^[10].

Sowohl bei den polymerbasierten Katalysatoren von Pu *et al.*^[7] und Gilbertson *et al.*^[8] sowie bei denen von Reggelin *et al.*^[9] handelt es sich um übergangsmetallbasierte Systeme, da diese die bisher am besten entwickelte Klasse aller enantioselektiven Katalysatoren bilden. Allerdings birgt die Verwendung von übergangsmetallbasierten Katalysatoren die Gefahr, dass immer Spuren eventuell toxischer Metalle in den Produkten enthalten sind. Ein weiterer Nachteil, der insbesondere für die großtechnische Anwendung von Bedeutung ist, besteht in dem relativ hohen Preis der meist edlen Metalle.

Eine interessante Alternative zu den Übergangsmetallkomplexen bietet die Organokatalyse. Als Organokatalysatoren gelten organische Moleküle mit – im Vergleich zu Enzymen – geringem Molekulargewicht, welche kein Metallatom als katalytisch aktives Zentrum enthalten. Obwohl der Begriff „Organokatalyse“ seit seiner Einführung um die Jahrtausendwende^[11] noch relativ jung ist, wurden Organokatalysatoren als solche bereits deutlich früher eingesetzt. So verwendeten 1912 Bredig und Fiske^[12] erstmals Chinin-Alkaloide zur Katalyse einer enantioselektiven Cyanohydrin-Synthese. Zu Beginn der 1970iger Jahre verwendeten Wiechert *et al.*^[13] sowie Hajos und Parrish *et al.*^[14] L-Prolin als Katalysator in intramolekularen Robinson–Anellierungen.

Den großen Durchbruch erfuhr die Organokatalyse erst um das Jahr 2000 durch die Arbeiten von List und Barbas *et al.*^[15] als sie ihre bahnbrechenden Untersuchungen zur Enamin-Katalyse bei der L-Prolin-katalysierten intermolekularen Aldol-Reaktion veröffentlichten. Fast zeitgleich wurde das erste hoch enantioselektive Beispiel einer Iminium-Katalyse für Diels–Alder-Reaktionen von MacMillan beschrieben^[16].

Die früheren Beiträge zur Organokatalyse sahen die Reaktionen meist als individuelle, einzigartige Transformation an, während durch diese beiden Veröffentlichungen das große Potential der Organokatalyse als neuartiges Forschungsgebiet erkannt wurde^[17].

Seitdem ist das Interesse an der enantioselektiven Organokatalyse weiter angestiegen, und zahlreiche neue Organokatalysatoren wurden entwickelt. Diese können meist in eine der folgenden vier Gruppen eingeordnet werden (Abbildung 1-4):^[18]

- Lewis-Basen (z. B. *L*-Prolin **7** für die Enamin-Katalyse^[19] und das Imidazolidinon **8** für die Iminium-Katalyse^[20])
- Lewis-Säuren (z. B. das quartäre Ammoniumsalz eines Chinona-Alkaloids **9**^[21] zur Phasentransfer-Katalyse^[22])
- Brønsted-Basen (z. B. das Guanidin **10** für Hydrocyanierungen^[23])
- Brønsted-Säuren (z. B. der Thioharnstoff **11**^[24], das Phosphorsäurederivat **12** für verschiedenste Anwendungen^[25])

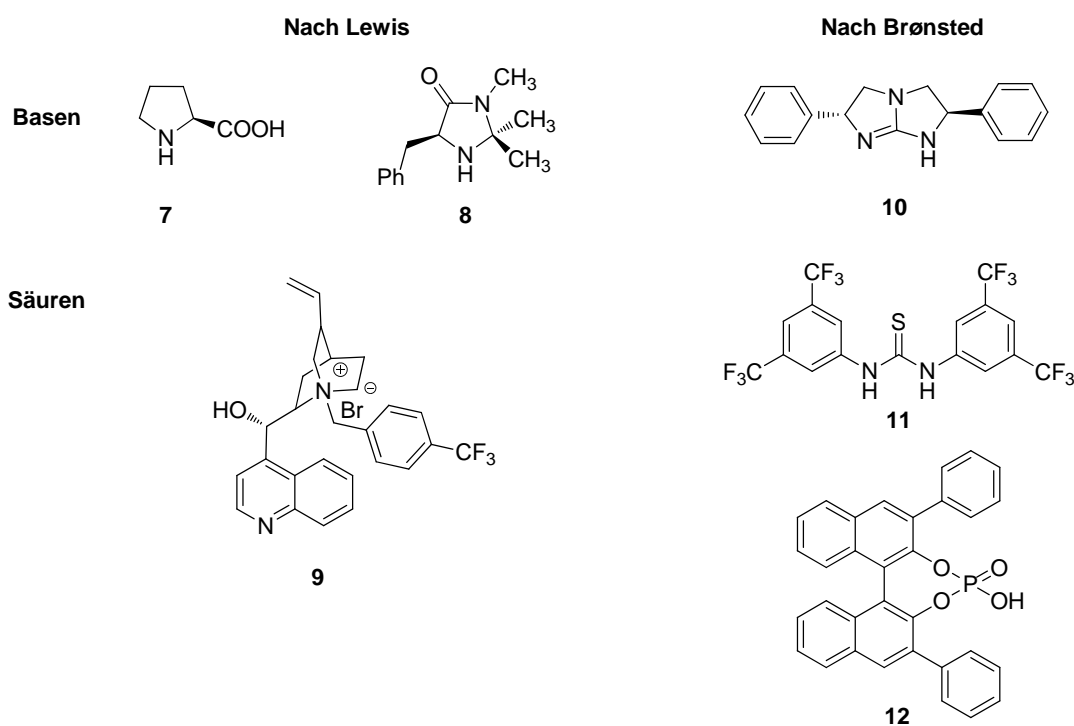



Abbildung 1-4: Typische Vertreter für die verschiedenen Gruppen von Organokatalysatoren^[18a].

Heutzutage werden beinahe täglich weitere organokatalytische Methoden zur Synthese von neuen chiralen Bausteinen oder komplexen Molekülstrukturen publiziert. Somit hat sich die Organokatalyse zu einem neuen, wichtigen Bereich der asymmetrischen Katalyse entwickelt. Organokatalysatoren ergänzen die Möglichkeiten der Übergangsmetallkatalyse durch ihre andersartigen Katalysator-Substrat-Bindungsverhältnisse und Reaktionsmechanismen. Darüber hinaus sind die meisten der bisher verwendeten Organokatalysatoren aus biologischen Quellen leicht zugänglich oder mit geringem Aufwand aus kommerziell



erhältlichen Vorläufern zu synthetisieren. Ein weiterer praktischer Vorteil stellt ihre Unempfindlichkeit gegenüber Wasser und Sauerstoff dar. Obwohl die Organokatalyse damit in mancherlei Hinsicht eine gewisse Ähnlichkeit mit der Enzymkatalyse hat, ist die Enzymkatalyse für bestimmte Substrate unter bestimmten Bedingungen der Organokatalyse weit überlegen. Allerdings ist die Enzymkatalyse gegenüber Variationen des Substrats oder der Reaktionsbedingungen empfindlicher als die Organokatalyse. So ist die Enzymkatalyse gegenüber der Organokatalyse in Bezug auf Substratbreite und Robustheit weit unterlegen.

Im Folgenden soll eine Auswahl synthetischer, chiraler Polymere vorgestellt werden, die eine helikale Überstruktur ausbilden und bei denen diese Überstruktur das dominierende stereogene Element ist^[26]. Dabei wird unterschieden zwischen dynamischen Polymeren, die eine geringe Inversionsbarriere besitzen, deren helikale Überstruktur also bereits bei Raumtemperatur den Drehsinn invertieren kann und solchen, die statische Helices ausbilden, also den Drehsinn bei Raumtemperatur nicht ändern. Die Einteilung mancher Polymerklassen fällt dabei schwer, weil deren Inversionsbarrieren empfindlich von der jeweiligen Monomerstruktur abhängen. Deshalb werden Polymere mit nicht klar dynamischem oder statischem Verhalten hier willkürlich den dynamischen zugeordnet. Daneben soll jeweils kurz auf die Anwendung der Polymere als Katalysatoren eingegangen werden.

2 Stand der Forschung

2.1 Statisch helikale Polymere

Statisch helikal chirale Polymere zeichnen sich durch eine hohe Helixinversionsbarriere ($\Delta_r G > 85 \text{ kJ/mol}$)^[27] aus, die die Inversion bei Raumtemperatur verhindert. Ein einhändig helikales Rückgrat ist durch eine gangselektive Polymerisation zugänglich. Dabei kann die Gangselektivität bei achiralen Monomeren durch einen chiralen Initiator am Anfang oder durch eine chirale Kopfgruppe am Ende der Polymerkette erreicht werden. Chirale Monomere können durch achirale Initiatoren polymerisiert werden. Beispiele für statische Polymere sind die in Abbildung 2-1 dargestellten Polymethacrylate *poly-13*, Polychinoxaline *poly-14* und Polyisocyanide *poly-15*.

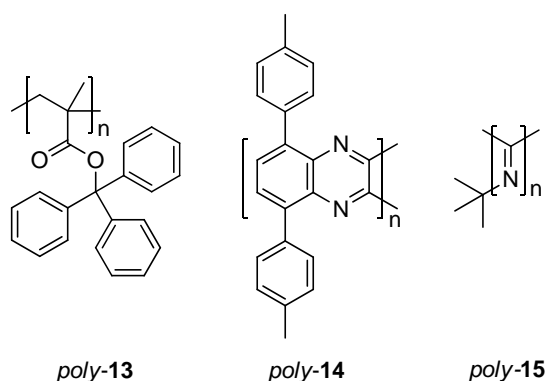
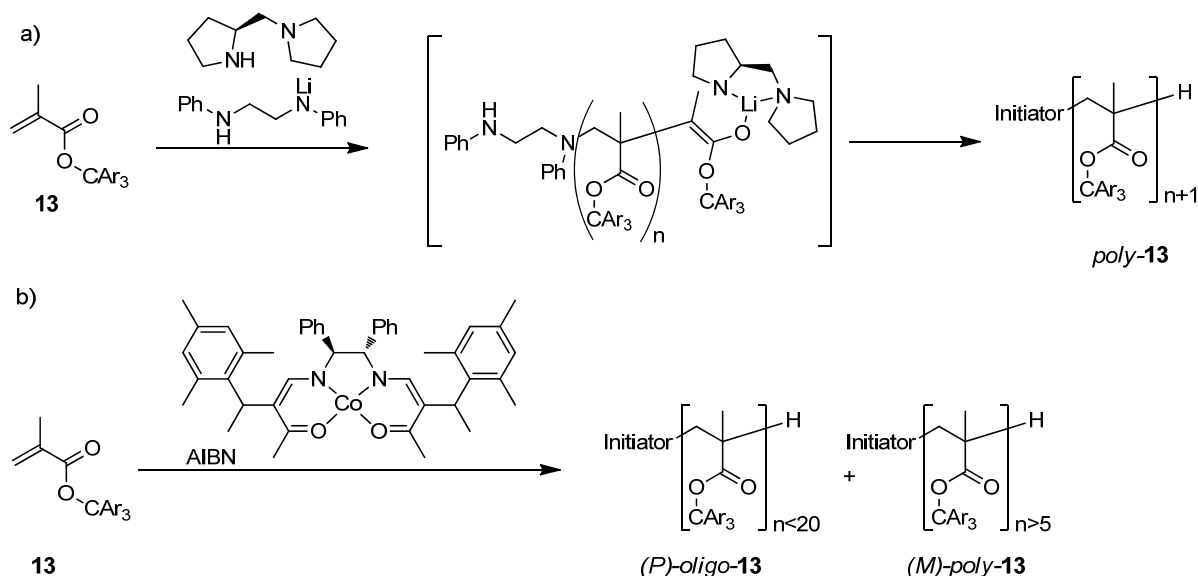


Abbildung 2-1: Vertreter für helikale Polymere mit hoher Helixinversionsbarriere. Polymethacrylate *poly-13*, Polychinoxaline *poly-14* und Polyisocyanide *poly-15*.

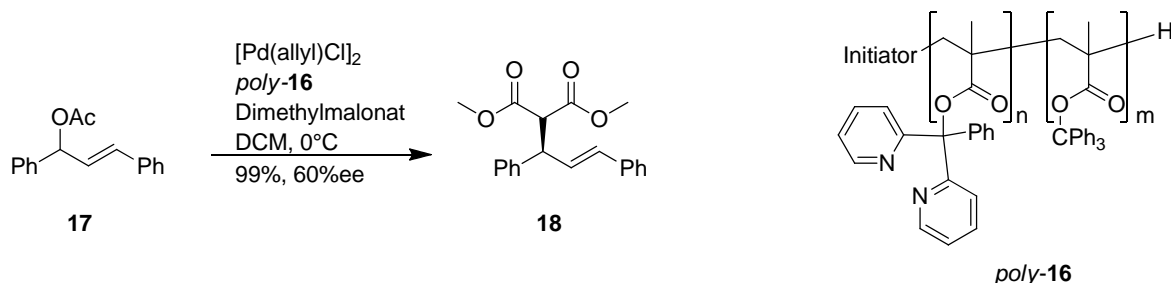
2.1.1 Polytriarylmethylmethacrylate

Helikal chirale Polymethacrylate entstehen durch die gangselektive Polymerisation von Methacrylsäureestern mit sterisch überfrachteten Triarylmethylgruppen in der Seitenkette. Meist werden diese anionisch unter Zugabe einer chiralen Kopfgruppe polymerisiert (Schema 2-1a), aber auch eine radikalische Polymerisation kann durch Zugabe eines selektiven Inhibitors (*chiral poisoning*, Schema 2-1b) zu enantiomerenangereichertem Material führen. Diese helikal chiralen Polytriarylmethacrylate, können wie Okamoto *et al.*^[28] gezeigt haben, verschiedene funktionalisierte Triaryl-Systeme tragen.



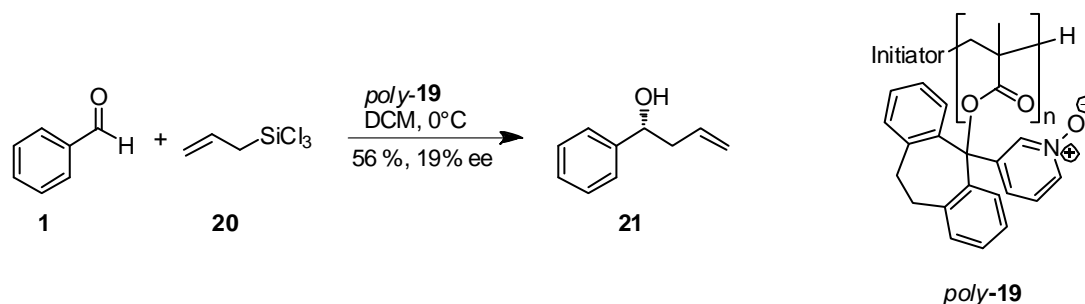
Schema 2-1: Schematische Darstellung über die zwei möglichen Zugänge zu Polytriarylmethacrylaten; (a) über anionische Polymerisation; (b) über radikalische Polymerisation.

Von diesen möglichen Derivaten wurde von Reggelin *et al.*^[9-10] ein Bispyridyl-funktionalisiertes Copolymer **16** als Ligand für die übergangsmetallkatalysierte asymmetrische allylische Substitution von Diphenylallylacetat **17** zum Diphenylallylmalonat **18** erfolgreich eingesetzt (Schema 2-2).



Schema 2-2: Palladiumkatalysierte asymmetrische allylische Substitution mit helikal chiralen Polymethacrylatliganden^[10].

Ebenfalls von Reggelin *et al.* wurden helikal chirale Polymethacrylate auf ihre Eignung für die asymmetrische Organokatalyse untersucht^[29]. In einer asymmetrischen Allylübertragung wurde das helikal chirale Pyridin-*N*-Oxid **poly-19** als Katalysator eingesetzt, sodass aus Benzaldehyd **1** und Allyltrichlorsilan **20** der chirale Homoallylalkohol **21** mit 19% *ee* erhalten wurde (Schema 2-3).



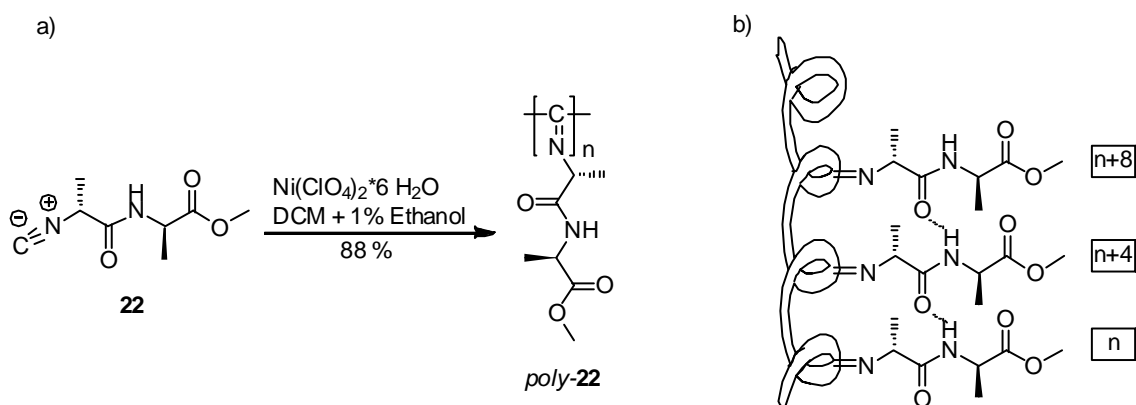
Schema 2-3: Asymmetrische Allylübertragung von Allyltrichlorsilan **20** auf Benzaldehyd **1**; als Katalysator fungierte dabei das Polymer **19**.^[29]

Die mäßige Enantioselektivität in den beiden vorgestellten Katalysen kann durch die Vielzahl von diastereomorphen Konformationen, die die Triarylmethylfragmente der Seitenketten des Methylacrylatesters unter der Kontrolle des helikalen Rückgrats einnehmen können, erklärt werden^[30].

2.1.2 Polyisocyanide

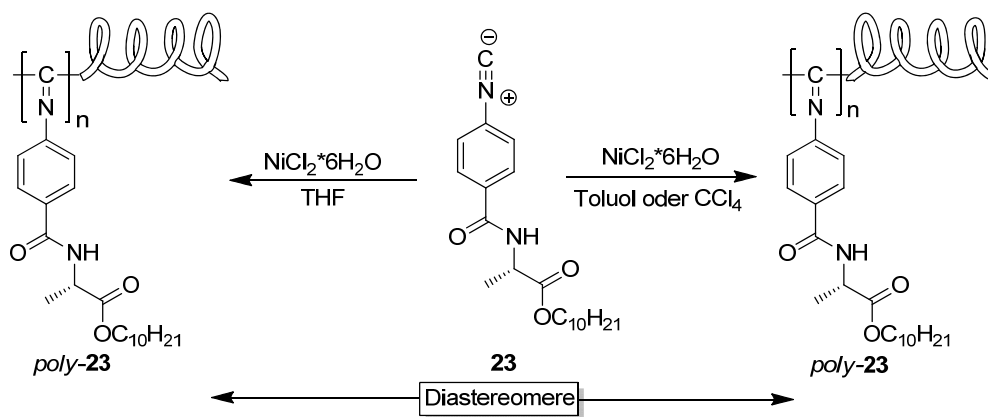
Polyisocyanide mit sterisch anspruchsvollen Seitengruppen bilden stabile helikale Überstrukturen aus^[27, 31], es sind allerdings auch Beispiele bekannt, bei denen eine helikale Überstruktur bei der Verwendung von sterisch weniger anspruchsvollen Seitenketten nachträglich induziert wurde^[32]. Darüber hinaus sind helikal chirale Polyisocyanide durch gangselektive übergangsmetallkatalysierte Polymerisation mit chiralen Initiatoren zugänglich^[33]. Der mechanistische Vorschlag für diese Polymerisation von Nolte *et al.* beschreibt dabei eine schrittweise Insertion von Isocyaniden in einen quadratisch planaren Nickelkomplex (*merry-go-round*-Mechanismus)^[34]. Da für helikale Polyisocyanide eine 4₁-Helix (d. h. vier Monomere bilden eine Windung) angenommen wird, entspricht ein Umlauf um den Komplex einer Helixwindung im Polymer. Die Richtung des Umlaufens entscheidet dabei über den Drehsinn der Helix. Für chirale Monomere kann mit diesem Mechanismus der Drehsinn der entstehenden Helix vorhergesagt werden.

Unter den helikalen Polyisocyaniden zeigten die von Nolte *et al.* vorgestellten so genannten „Poly-isocyanopeptide“ besonders interessante Eigenschaften^[35]. Sie bilden (Schema 2-4 a) sehr rigide β -Helices^[35-36] mit Kettenlängen bis zu 5 μm und Persistenzlängen von $q = 220 \text{ nm}$ ^[37]. Die großen Persistenzlängen werden durch intramolekulare Wasserstoffbrückenbindungen hervorgerufen, die die helikale Überstruktur stabilisieren. Das intramolekulare Wasserstoffbrückennetzwerk bildet sich jeweils zwischen der n -ten und der $n+4$ -ten Seitenkette aus (Schema 2-4 b). Diese Netzwerke lassen sich wie in Proteinen durch starke Säuren wie Trifluoressigsäure (TFA) zerstören.



Schema 2-4: a) Polymerisation eines Isocyanoniddipeptids **22** mit einem Nickel(II) Katalysator; b) Wasserstoffbrückennetzwerk einer 4_1 -Helix von Polyisocyanidopeptiden *poly-22* ^[36b].

Neben der bereits vorgestellten Ni(II)-katalysierten Polymerisation gibt es für Isocyanopeptide auch die Möglichkeit, diese TFA-katalysiert zu polymerisieren. Auf diese Weise werden extrem lange Polymere mit einer Länge bis zu 14 μm erhalten. Nachteil dieser Polymerisationsart ist allerdings die Empfindlichkeit der Monomere gegenüber höheren Säurekonzentrationen, mit der Folge, dass es als Nebenreaktion zur Bildung der entsprechenden Formamide kommt^[38]. Auch Phenylisocyanide, wie das aus einer *L*-Alanin-Einheit und einer *n*-Decylkette aufgebaute Isocyanid **23**, eignen sich für die Bildung von helikal chiralen Polyisocyaniden^[37a, 39]. Die intermolekularen Wasserstoffbrücken führen zu enormen Persistenzlängen von bis zu 220 nm (Schema 2-5).



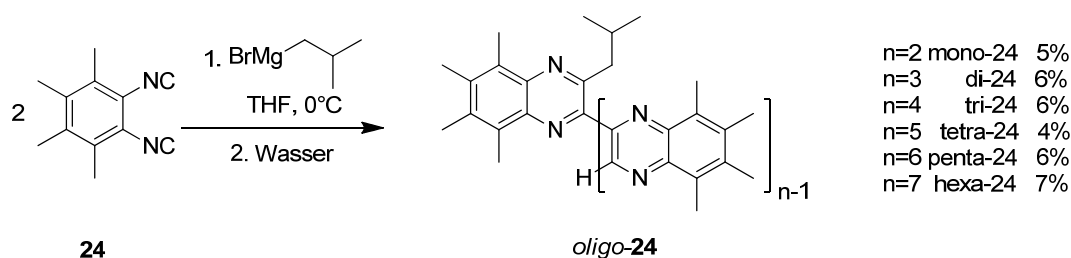
Schema 2-5: Einfluss der Polymerisationsbedingungen von Phenylisocyanid **21** auf den Helixdrehsinn der Polyphenylisocyanide *poly-23*^[39].

Durch die Polymerisation mit einem achiralen Nickel(II)-Katalysator bildet das Monomere **23** abhängig von Lösungsmittel und Temperatur links- oder rechtshändige Helices aus. Dabei zeigen die CD-Spektren von Polyphenylisocyaniden mit den identischen chiralen Seitenketten, die in unpolaren Lösungsmitteln wie Tetrachlormethan polymerisiert wurden, einen positiven Cotton-Effekt, während solche die in polaren Lösungsmitteln wie THF

polymerisiert worden sind, einen negativen Cotton-Effekt aufweisen. Darüber hinaus bilden die beiden unterschiedlichen Helices cholesterische lyotrop flüssigkristalline Phasen mit entgegengesetztem Drehsinn in der Phase aus^[39]. Je nach Polymerisationsbedingungen können also zwei diastereomere Polymere erhalten werden. Offensichtlich können Isocyanid-Polymere, obwohl sie als statische Polymere gelten, unter bestimmten Bedingungen auch dynamische Eigenschaften aufweisen.

2.1.3 Polychinoxaline

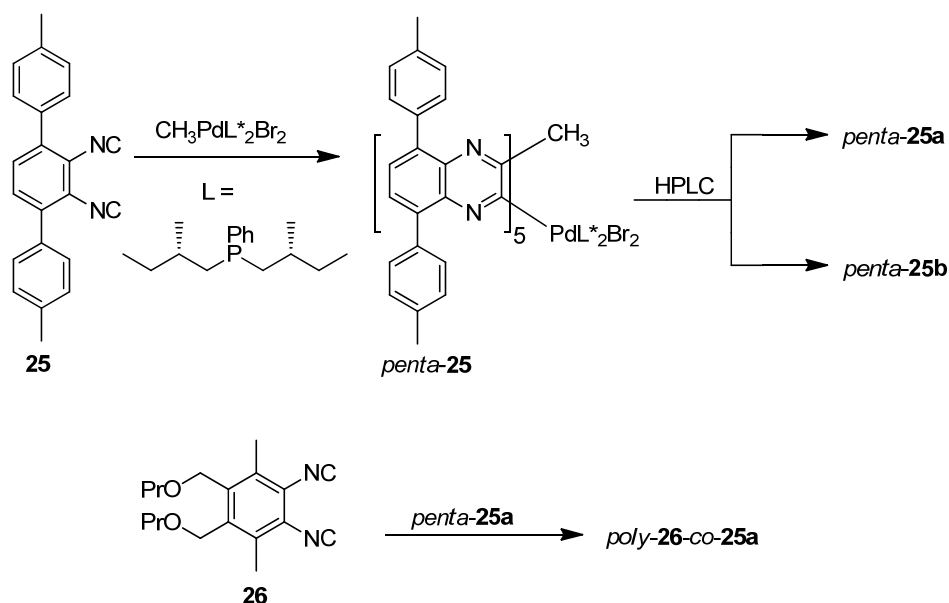
Polychinoxaline (genauer Polychinoxalin-2,3-diyle) können als Untergruppe der Polyisocyanide betrachtet werden. Der Übergang von einem Isocyanid zu einem aromatischen Diisocyanid erzeugt während der Polymerisation kein Imin sondern einen Heteroaromaten. In den ersten Berichten über Oligochinoxaline *oligo-24* beschreiben Ito *et al.* die Insertion des Diisocyanids **24** in die C-Mg-Bindung von Grignard-Reagenzien wobei mit geringen Ausbeuten (Schema 2-6) Oligomere erhalten wurden^[40].



Schema 2-6: Oligomerisierung von Aryldiisocyanid **22** mit *iso*-Butylmagnesiumbromid^[40].

In den 1990ern wurden verschiedene helikale Polymere aus 1,2-Diisocyanobenzol-Derivaten durch eine Nickel- bzw. Palladiumkomplex-katalysierte Polymerisation erhalten^[41].

Bereits 1992 wurden von Ito *et al.*^[42] einhändig helikal chirale Polymere erhalten, indem das Monomer **25** mit einem optisch aktiven Palladiumkomplex umgesetzt wurde (Schema 2-7). Auf diese Weise wurden die diastereomeren Pentamere *oligo-25* erhalten, die über chirale HPLC getrennt werden konnten. Diese wurden anschließend in einer Polymerisation mit dem Diisocyanobenzol **26** eingesetzt, so dass jeweils die entsprechenden einhändigen helikal chiralen Copolymere erhalten wurden^[42].



Schema 2-7: Synthese von einhändig helikalen Polychinoxalinen nach Diastereomerentrennung.

Der gleichen Gruppe gelang es, die Polymerisation durch Verwendung von Binaphthylbasierten Initiatoren wie **27** (Abbildung 2-2a) zu initiieren. Dieses Verfahren vereinfacht den Zugang zu einhändig helikal chiralen Polychinoxalinen erheblich^[41b] und ermöglicht Polymere mit einem *ee* von bis zu 88% erzeugen. Mit einer neueren Generation von Initiatoren **28** konnten sie sogar einen *ee* von bis zu 99% erreichen (Abbildung 2-2b)^[43].

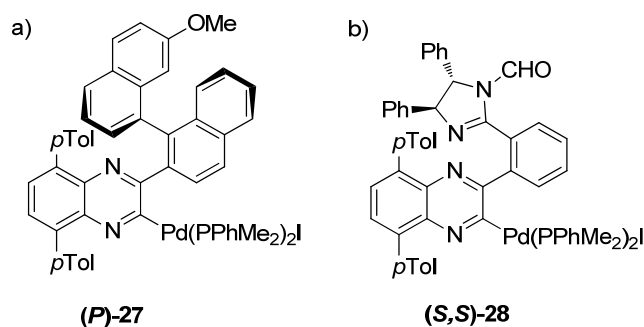


Abbildung 2-2: Initiatoren für gangselektive Polymerisation von Diisocyaniden.

In Lösung ist die Helixkonformation der obengenannten Systeme jedoch häufig nur dann stabil, wenn sterisch anspruchsvolle Seitenketten enthalten sind; ansonsten wird eine langsame, aber irreversible Racemisierung der helikalen Struktur beobachtet.

2.2 Dynamisch helikal Polymere

Dynamisch helikale Polymere besitzen eine in Lösung flexible helikale Überstruktur, die reversibel durch verschiedene Faktoren beeinflusst werden kann. Für die Ausbildung einer bestimmten Gangrichtung im Polymerrückgrat wird dies ausgenutzt. Häufig reicht schon eine sehr geringe Bevorzugung eines bestimmten helikalen Drehsinns in einem Teilabschnitt des Polymers hervorgerufen beispielsweise durch einen kleinen Anteil an chiralen Monomeren um die Ausbildung einer einheitlichen Überstruktur zu induzieren. Dieser kooperative Effekt kann auf verschiedene Weisen zur Erzeugung der thermodynamisch bevorzugten Helix ausgenutzt werden, von denen hier zwei grundlegende Typen vorgestellt werden.

Eine einheitliche Helix wird erhalten, wenn ein chirales Monomer mit einem achiralen Monomer copolymerisiert wird. Dabei kann schon durch kleine Anteile des chiralen Monomers eine einhändig helikale Überstruktur gebildet werden, wie man sie vom Homopolymer des chiralen Monomers erwarten würde (*sergeant and soldier*-Polymer)^[44].

In einem Copolymer, das aus beiden Enantiomeren eines chiralen Monomers hergestellt wird, kann durch die Verwendung eines leichten Überschusses eines Enantiomers die Bevorzugung einer Gangrichtung und damit eine einhändige Überstruktur des Polymers erreicht werden. Dieser nicht-lineare Effekt der polymeren Überstruktur in Abhängigkeit von der optischen Reinheit des Monomers wird *majority rule* genannt^[45].

Zu den dynamischen Polymeren zählen die in Abbildung 2-3 dargestellten Polyisocyanate **29**^[46], Polysilane **30**^[47] und Polyacetylene **31**^[48].

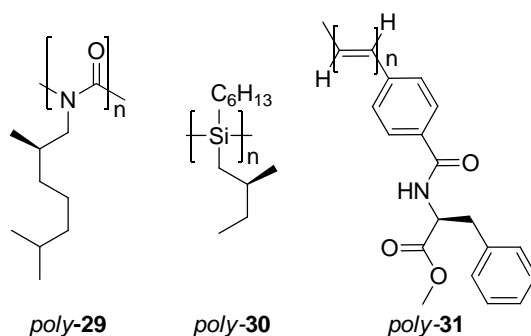
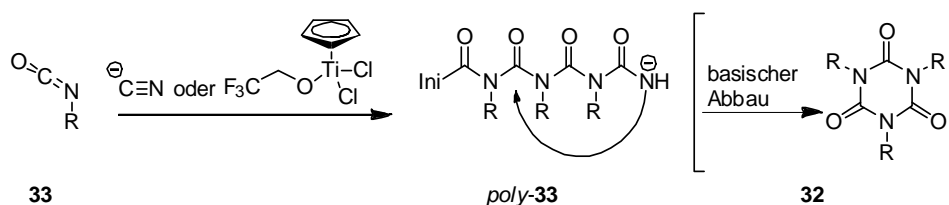


Abbildung 2-3: Typische Vertreter für dynamische Polymere mit niedriger Helixinversionsbarriere; Polyisocyanate *poly-29*, Polysilane *poly-30*, Polyacetylene *poly-31*.

2.2.1 Polyisocyanate

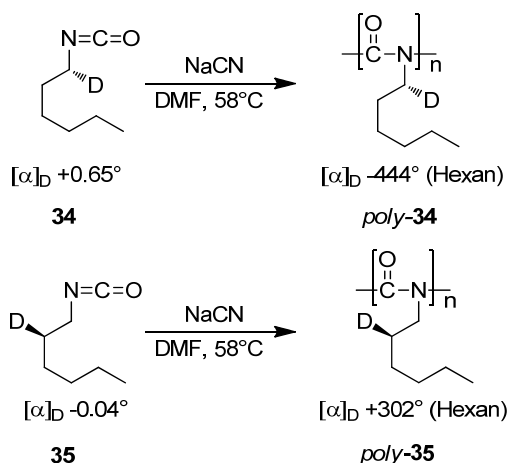
Die am besten untersuchte Klasse von dynamisch helikalen Polymeren stellen die seit 1970 bekannten Polyisocyanate dar^[49]. Polyisocyanate bilden, wenn sie aus achiralen Monomeren erzeugt werden, in Lösung enantiomorphe helikale Überstrukturen im Verhältnis 1:1 aus.

Diese können durch anionische Polymerisation, meist mit Cyanid- oder Dialkylamid-Initiatoren oder durch übergangsmetallkatalysierte Polymerisation erhalten werden. Polyisocyanate sind nur begrenzt basenstabil gegenüber dem Abbau zu den cyclischen Trimeren **32** (Schema 2-8)^[50]. Der Abbau kann durch die Wahl einer geeigneten Endgruppe eingeschränkt werden.



Schema 2-8: Polymerisation von Isocyanaten **33** und deren Abbau zu den cyclischen Trimeren **32**.

Ein besonders eindrucksvolles Beispiel der kooperativen, nichtlinearen Effekte in dynamischen Polymeren sind die Homopolymere, die durch enantiotopos differenzierende Deuterierung der chiralen Monomere **34** und **35** erhalten werden. Hier kommt es im Vergleich zum sehr niedrigen Drehwert des Monomers zu einer massiven Verstärkung der chiroptischen Eigenschaften im Polymer^[46, 51].



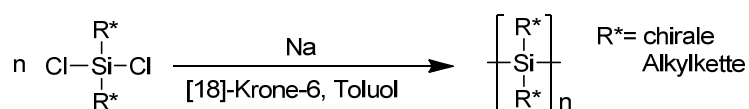
Schema 2-9: Beispiele für die Drehwertverstärkung bei der Polymerisation der deuterierten Monomere **34** und **35**^[46].

2.2.2 Polysilane

Im Allgemeinen hängen die Eigenschaften von Polysilanen, unabhängig davon ob sie als symmetrische oder asymmetrische Homo- und/oder Block- oder statistische Copolymere vorliegen, ausschließlich von der Natur ihrer organischen Seitenketten ab. Ihrem dynamischen Charakter folgend, können durch die entsprechende Wahl der Seitenketten Materialien von kristallin über mesomorph bis amorph, von löslich bis unlöslich in gängigen organischen Solventien, von elastomeren bis spröden Eigenschaften hergestellt werden. Hochmolekulare

Polysilane sind durch den stabilisierenden und abschirmenden Einfluss der Alkylsubstituenten im Allgemeinen thermisch an der Luft bis weit über 250°C stabil. Die charakteristische Absorption für Siliciumpolymere und -oligomere bzw. -zyklen im UV-nahen Bereich mit einem Absorptionsmaximum von $\lambda \approx 300$ nm bis 400 nm unterscheidet sich grundlegend von der entsprechender Kohlenstoffanaloga bei $\lambda \approx 160$ nm. Während Alkane eine perfekte sp^3 -Hybridisierung und in der Polymerkette lokalisierte Bindungen aufweisen, führt die geringere Hybridisierungstendenz der Siliciumatomorbitale zu Bindungsanteilen, die über die gesamte Kette delokalisiert sind. Somit kann linearen Siliciumpolymeren ein eindimensionaler Halbleitercharakter zugeschrieben werden, der die Grundlage ihrer elektrischen und optischen Eigenschaften bildet. Hierzu wurden zahlreiche theoretische Überlegungen und Berechnungen durchgeführt, die die Absorption einem $\sigma_{\text{SiSi}}(\text{HOMO})$ - $\sigma^*_{\text{SiSi}}(\text{LUMO})$ -Übergang zuschreiben^[52].

Durch die Verwendung von chiralen Seitenketten bei der Polykondensation von Dichlordialkylsilan-Monomeren mit elementarem Natrium^[53] (Schema 2-10) erhielten Fujiki^[47a] *et al.* eine große Anzahl optisch aktiver Polysilane mit Ausbeuten von 7 bis 20%.



Schema 2-10: Polymerisation von Dichlordialkylsilanen mit Natrium nach Fujiki *et al.*^[47a].

Die Eigenschaften der Polymere wie die thermodynamische Stabilität, Kettensteifheit, Konformation und elektronischen Eigenschaften sind stark von den Eigenschaften der Seitenketten abhängig. Die chiroptischen Eigenschaften der Polysilane folgen entsprechend ihrer dynamischen Natur dem *sergeant and soldier*-Effekt wie auch der *majority rule*^[54]. Die unterschiedliche Kettensteifheit und damit die Persistenzlänge q der Polymerrückgrate hängt dabei ebenfalls stark von der Struktur der Seitenketten ab, insbesondere von deren Länge und der Position des stereogenen Zentrums. Polysilane können so Ketten mit sehr großen Persistenzlängen ausbilden (Abbildung 2-4)^[47a].

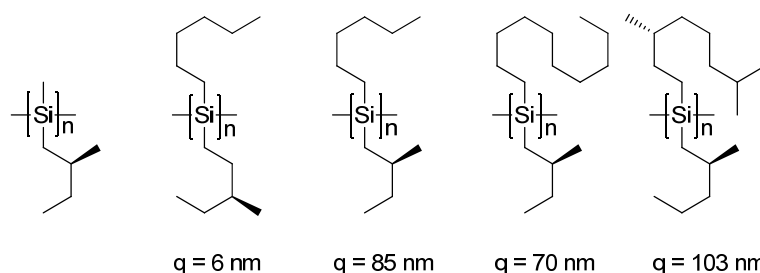


Abbildung 2-4: Persistenzlängen von Polysilanen mit verschiedenen Seitenketten^[47a].

Aufgrund der harschen Polymerisationsbedingungen ist die Einführung funktioneller Gruppen stark eingeschränkt. Fujiki *et al.* gelang es allerdings fluorierte Polysilane herzustellen. So zeigte sich bei *poly-36* (Abbildung 2-5a) eine erhebliche Verstärkung des Cotton-Effektes gegenüber der unfluorierten Verbindung. Dieses wurde auf intramolekulare Fluor-Silicium-Wechselwirkungen zurückgeführt, die mittels IR- und NMR-Spektroskopie nachgewiesen werden konnten^[55]. Das Copolymer *poly-37* (Abbildung 2-5b) zeigte weitere interessante Eigenschaften. So bildete es in unpolaren Lösungsmitteln bei einem Monomeren-Verhältnis von ca. 1:1 Organogele aus. Als Erklärung wird angenommen, dass die sterisch anspruchsvollen Decyl-Ketten die Rückbindung an das eigene Polymerrückgrat behindern und es daher zu intermolekularen C-F \cdots Si-Wechselwirkungen kommt^[56].

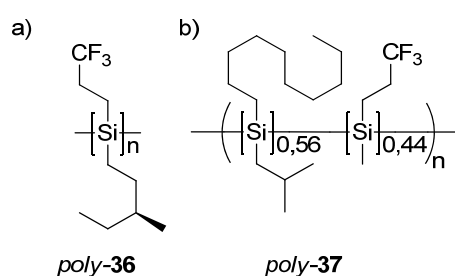
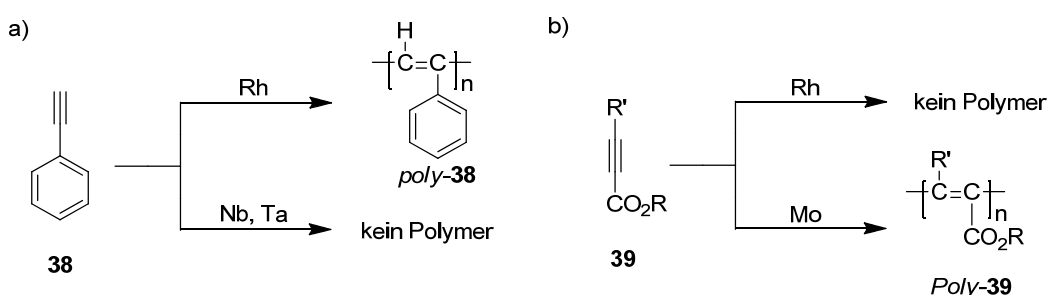


Abbildung 2-5: Polysilane, die C-F \cdots Si-Wechselwirkungen ausbilden, a) intramolekular, b) intermolekular^[56].

2.2.3 Polyacetylene

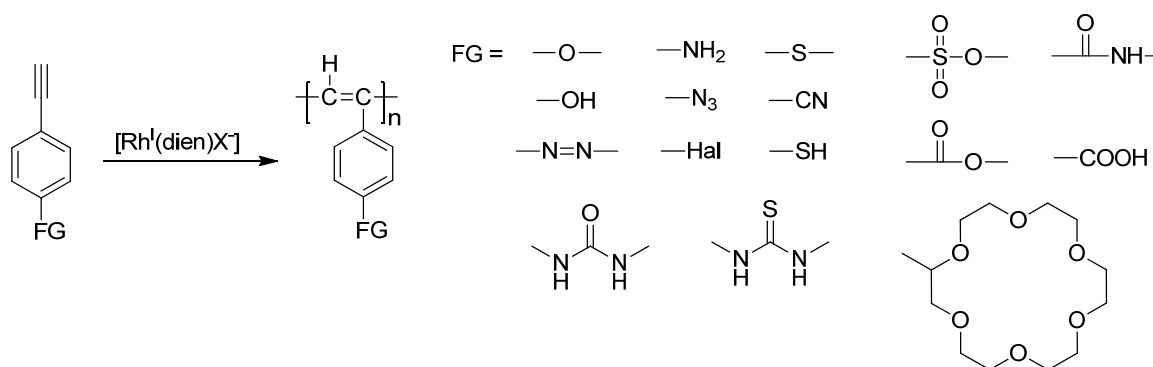
Seitdem Natta *et al.* 1958 erstmals die Polymerisation von Acetylen gelang, wurden eine Vielzahl weiterer Polyacetylene synthetisiert^[57]. Bei den Acetylen-Monomeren wird zwischen unsubstituierten, einfach- und zweifachsubstituierten Monomeren unterschieden, die große Unterschiede in ihrer Reaktivität aufweisen, so dass unterschiedliche Katalysatoren zu ihrer Polymerisation erforderlich sind. Für die Polymerisation von unsubstituiertem Acetylen kommen Titan-basierte Ziegler-Natta-Katalysatoren zum Einsatz. Einfach substituierte Acetylene werden mit Titan-, Rhodium-, Wolfram-, Molybdän- oder Eisen-basierten Katalysatoren polymerisiert. Für disubstituierten Monomere werden Niob-, Molybdän-, Wolfram- oder Tantal-Katalysatorsysteme verwendet (Schema 2-11)^[48].



Schema 2-11: Beispiele für die spezifische Reaktivität einzelner Katalysatorsysteme bei der Polymerisation von unterschiedlich substituierten Acetylen-Monomeren^[48b].

Für die Polymerisation von funktionalisierten, einfachsubstituierten Polyacetylenen ist die Rhodium-katalysierte Methode die am weitesten verbreitete. Die von Furlani^[58] und Tabata^[59] für diesen Zweck entwickelten Rhodium-Dien-Komplexe, wie $[\text{Rh}(\text{cod})\text{Cl}]_2$, $[\text{Rh}(\text{nbd})\text{Cl}]_2$ oder $[\text{Rh}^+(\text{nbd})(\text{C}_6\text{H}_5\text{B}^-(\text{C}_6\text{H}_5)_3)]$, sind besonders tolerant gegenüber funktionellen Gruppen und Lösungsmitteln, so dass sogar eine Polymerisation im wässrigen Medium möglich ist. Besonders gut lassen sich monosubstituierte Phenylacetylene mit Rhodium-Katalysatoren polymerisieren^[60].

Unter optimierten Bedingungen können so eine Vielzahl von Phenylacetylen-Derivaten mit z. B. Carboxy-, Hydroxy-, Azo-, Cyano-, Thiol-, Azido-, Amino- oder Nitro-Gruppen zu Polymeren mit hohem Molekulargewicht und geringen PDI polymerisiert werden (Schema 2-12).



Schema 2-12: Auswahl möglicher funktioneller Gruppen die von Rhodium-Dien Katalysatoren toleriert werden.

Das Polyacetylenrückgrat besteht aus alternierenden Einzel- und Doppelbindungen. Daher existieren zwei mögliche Konfigurationsisomere, wobei die Rotamere um die Einfachbindung wegen deren Doppelbindungscharakter ebenfalls zwei Konformationsisomere bilden. Man unterscheidet zwischen *trans-transoidalen* **40**, *trans-cisoidalen* **41**, *cis-transoidalen* **42** und *cis-cisoidalen* **43** Konformationen (Abbildung 2-6)^[61].

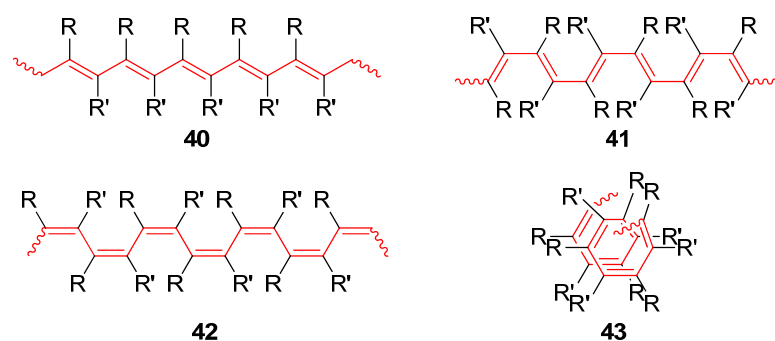


Abbildung 2-6: Mögliche Isomere des Polyacetylenrückgrates^[61].

Die helikal chirale Konformation von Polyacetylenen mit chiralen Seitengruppen wurde erstmals 1974 von Ciardelli^[62] gefunden und später 1991 von Grubbs^[63] und 1995 von Yashima und Okamoto^[64] klar bewiesen. Letztere setzten erstmals Rhodium-Dien-Katalysatoren zur Polymerisation chiraler Monomeren ein, so dass stereoreguläre Polymere mit einem hohen *cis-transoidalen* Anteil (Typ **42**) erhalten wurden. Für die Synthese von einhändig helikal chiralen Polyacetylenen ist die Kontrolle der Stereoregularität des Rückgrats essentiell. Auf diese Art und Weise wurden mittlerweile eine Vielzahl von einhändig helikal chiralen Polyacetylenen auf Basis von Alkylacetylen- **44**, Propinsäureester- **45**, Phenylacetylen- **46**, Propargylester- **47**, oder auch *N*-Propargylamid-Derivaten **48** erhalten (Abbildung 2-7)^[48a].

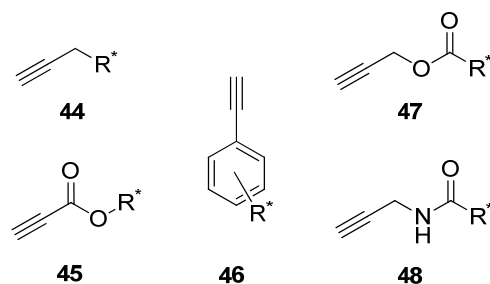


Abbildung 2-7: Bekannte Acetylen-Grundkörper für helikal chirale Polyacetylene.

Im Vergleich zu den stäbchenförmigen helikalen Polyisocyanaten und Polysilanen sind unfunktionalisierte helikale Polyacetylene sehr flexibel und besitzen nur geringe Persistenzlängen. Es besteht allerdings die Möglichkeit, die Persistenzlänge durch intramolekulare Wechselwirkungen zu erhöhen. So zeigt beispielsweise *Poly-4-carboxyphenylacetylen* *poly-49*, dessen helikale Struktur durch Ausbildung von Kontaktionenpaaren mit chiralen Aminen induziert wird und durch π - π -Wechselwirkung der Aromaten stabilisiert ist, Persistenzlängen von $q = 8.6 \text{ nm}$ ^[65]. Dagegen zeigt das ausschließlich durch Wasserstoffbrücken stabilisierte *Poly-N-propargyl-2-ethylhexanamid* *poly-50* schon eine Persistenzlänge von $q = 13.5 \text{ nm}$ (Abbildung 2-8)^[66]. Was im Vergleich zu den schon beschriebenen Polysilanen mit Persistenzlängen von 100 nm klein ist, aber schon eine Steigerung gegenüber nicht stabilisierten Polyacetylenen darstellt.

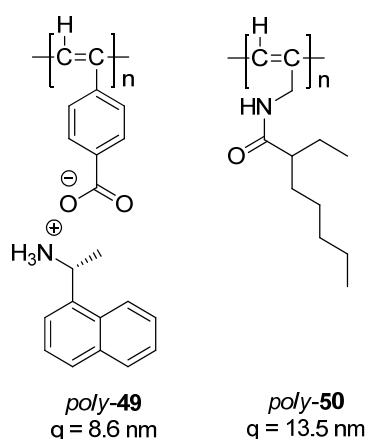


Abbildung 2-8: Beispiele für Polyacetylene mit bekannten Persistenzlängen^[65-67].

Schon Tang^[48b] und Masuda^[68] konnten zeigen, dass bei Polyacetylenen mit Aminosäure- oder Peptid-Seitenketten intramolekulare Wasserstoffbrückenbindungen zwischen benachbarten Amidbindungen ausbilden, und dadurch helikale Konformation des Rückgrates stabilisieren. Allerdings führen Wasserstoffbrückenbindungen alleine, wie die verhältnismäßig kurze Persistenzlänge von *poly-50* zeigt, nicht zwingend zu kettensteifen Polymeren und damit längeren Polymeren.

Ein besonders steifes stäbchenförmiges Polyacetylen ist *poly-51* (Abbildung 2-9), welches von Yashima *et al.*^[67] durch die Polymerisation von Phenylacetylenen mit *n*-Decylketten substituierten *L*- oder *D*-Alanin-Seitenketten erhalten werden konnte. Dieses Polymer hat in Chloroform eine Persistenzlänge von $q = 40$ nm. Der Drehsinn der Helix konnte in Abhängigkeit der Polarität des Lösungsmittels invertiert werden, was von einer bemerkenswerten Änderung der Persistenzlänge von $q = 19$ nm in THF zu $q = 135$ nm in Tetrachlormethan begleitet wurde^[69]. Yashima *et al.* konnten ebenfalls zeigen, dass *poly-51* aufgrund der großen Persistenzlänge in Chloroform lyotrop flüssigkristalline Phasen ausbilden kann.

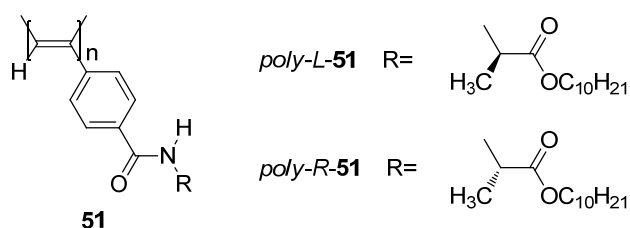
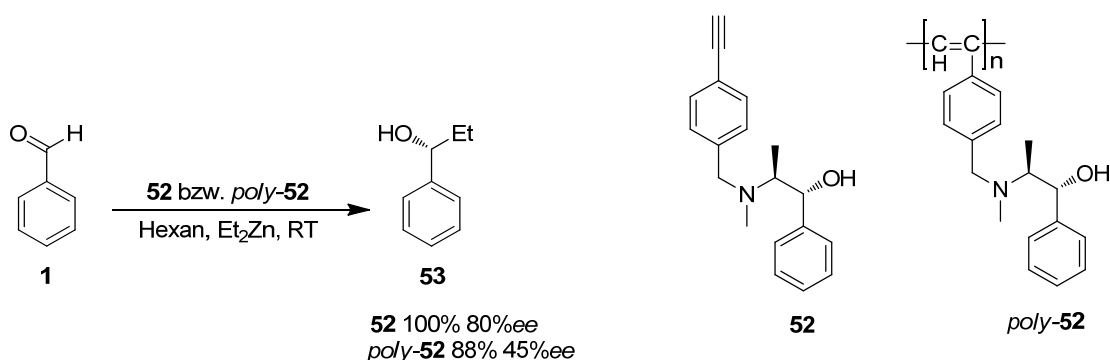


Abbildung 2-9: Wasserstoffbrückenstabilisiertes Polymer **51** mit hoher Persistenzlänge in unpolaren Lösungsmitteln^[69].

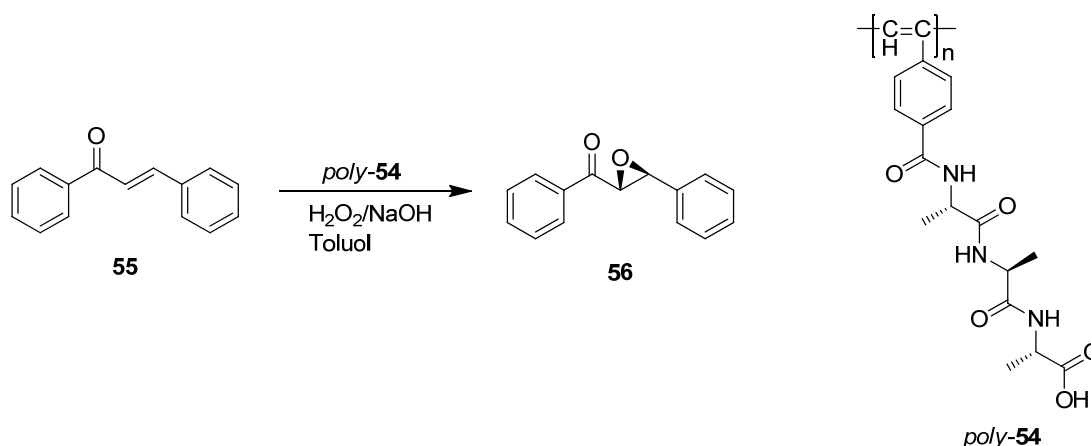
Inzwischen gibt es mehrere Beispiele für die Verwendung von helikal chiralen Polyacetylenen als chirale Katalysatoren. 1999 verwendeten Yashima *et al.*^[70] ein Polyphenylacetylen-gebundenes Ephedrin-System für die enantioselektive Addition von Dialkylzink-Verbindungen an Benzaldehyd **1** zu **53**. Dabei zeigte allerdings das Ephedrin-Acetylen-Monomer **52** erheblich bessere Selektivitäten und Reaktivitäten als das entsprechende Polymer *poly-52* (Schema 2-13).



Schema 2-13: Enantioselektive Katalyse der Addition von Diethylzink an Benzaldehyd **1** zu **53** mit **52** bzw. *poly-52* als Katalysator^[70].

2007 waren Yashima *et al.* die Ersten, die eine asymmetrische organokatalytische Epoxidierung von Chalcon **55** zu **56** beschrieben^[71]. Sie verwendeten Tripeptide von *L*-Alanin in der Seitenkette von *poly-54* und konnten bei Ausbeuten von 60% einen

Enantiomerenüberschuss von bis zu 38% *ee* erzielen (Abbildung 2-12). Dabei ist anzumerken, dass der Enantiomerenüberschuss bei kürzeren Peptideinheiten trotz der gegebenen Helizität des Rückgrates auf 0% *ee* absank. Allerdings liegt die chirale Induktion des Tripeptid-Monomers alleine ebenfalls bei 0% *ee*, so dass die polymere Überstruktur offensichtlich von wesentlicher Bedeutung ist (Schema 2-14)^[71].



Schema 2-14: Organokatalytische asymmetrische Epoxidierung von Chalcon **55** zu **56** mit Polyacetyltripeptid *poly-54* als Katalysator^[71].

Helikal chirale Polyphenylacetylene finden auch in anderen Gebieten Anwendung. Sie werden aufgrund der Einhändigkeit und Beständigkeit ihrer Helix z. B. als stationäre Phase für chirale HPLC-Säulen^[72] oder als enantioselektive permeable Membran verwendet^[73]. Auch ihre dynamischen Eigenschaften werden ausgenutzt. So werden durch Induktion einer einhändigen Helix auf ein irreguläres PPA (Polyphenylacetylen) kleine chirale Verbindungen detektiert^[74]. Helikal chirale Polyacetylene können aufgrund ihrer großen Persistenzlänge flüssigkristalline Phasen ausbilden^[75].

Flüssigkristalline Phasen, die durch einhändig helikale chirale Polymere gebildet werden, finden in jüngster Zeit unter anderem in der Konformations- und Konfigurationsbestimmung mittels Kernresonanzspektroskopie Anwendung.

2.3 Verwendung von helikal chiralen Polymeren in der Kernresonanzspektroskopie

Die Kernresonanzspektroskopie (NMR-Spektroskopie) ist die wichtigste Methode zur Strukturaufklärung in der organischen Chemie. Eine Strukturaufklärung mit Hilfe der NMR-Spektroskopie basiert auf der Bestimmung der Konstitution, an die sich die Ermittlung der Konformation und Konfiguration anschließt. Lyotrop flüssigkristalline Phasen auf Basis von helikal chiralen Polymeren bilden die Grundlage für neue Methoden der NMR-Spektroskopie, besonders im Bereich der Konfigurationsbestimmung.

2.3.1 Konstitutionsbestimmung mittels Kernresonanzspektroskopie

Die Bestimmung der Konstitution erfolgt neben der Auswertung der chemischen Verschiebungsinformationen mit Hilfe zahlreicher zweidimensionaler Korrelationsexperimente, die fast alle auf der skalaren Kopplung (J) zweier wechselwirkender Kernspins beruht. Diese Wechselwirkung wird über die chemische Bindung vermittelt, wobei die Größe der Wechselwirkung u. a. von der Anzahl der chemischen Bindungen zwischen den wechselwirkenden Kernspins aber auch von elektronischen Effekten neben und entlang des Kopplungspfad es abhängig ist.

Die skalare Kopplung wird in homonukleare Kopplungen, also Wechselwirkungen von Kernspins des gleichen Kernes, und heteronukleare Kopplungen, also Wechselwirkungen von Kernspins unterschiedlicher Kerne, unterteilt.

Die wichtigsten Korrelationsexperimente sind COSY^[76], TOCSY^[77], HSQC^[78], HMBC^[79], ADEQUATE^[80] oder INADEQUATE^[81] (Abbildung 2-10). Bei den homonuklearen Korrelationsexperimenten COSY, TOCSY und INADEQUATE werden die Kohlenstoff-Kohlenstoff- (INADEQUATE) bzw. die Proton-Proton- (COSY, TOCSY) Korrelation betrachtet. Das TOCSY ist bezüglich seines Informationsgehaltes ein dem COSY eng verwandtes Experiment, das es ermöglicht, alle Spins eines Spinsystems zu analysieren. Das ADEQUATE unterscheidet sich vom INADEQUATE vor allem durch seine erhöhte Empfindlichkeit, was durch Anregung und Detektion von H-Atomen erreicht wird. Bei den heteronuklearen Korrelationsexperimenten HSQC^[78], HMQC^[82] und HMBC^[79] können nahezu alle bekannten NMR-aktiven Kerne miteinander korreliert werden. Hier wird die starke Abhängigkeit der Größe der skalaren Kopplung von der Anzahl der chemischen Bindungen zwischen den wechselwirkenden Kernspins ausgenutzt. So liegen skalare Kopplungen von direkt gebundenen ^1H - ^{13}C -Kernspins im Bereich von $^1J_{\text{CH}} \approx 120\text{-}250\text{ Hz}$, die

über zwei oder drei Bindungen im Bereich von ${}^2,3J_{CH} \approx 2\text{--}15\text{ Hz}$. Dieser deutliche Unterschied kann genutzt werden, um mittels HSQC^[78]- oder HMQC^[82]-Experimenten die direkt gebunden Kernspins, zum Beispiel ${}^1\text{H}$ - ${}^{13}\text{C}$, eindeutig zu identifizieren. In Abbildung 2-10 sind schematisch die mit den einzelnen Experimenten sichtbaren skalaren Kopplungen dargestellt.

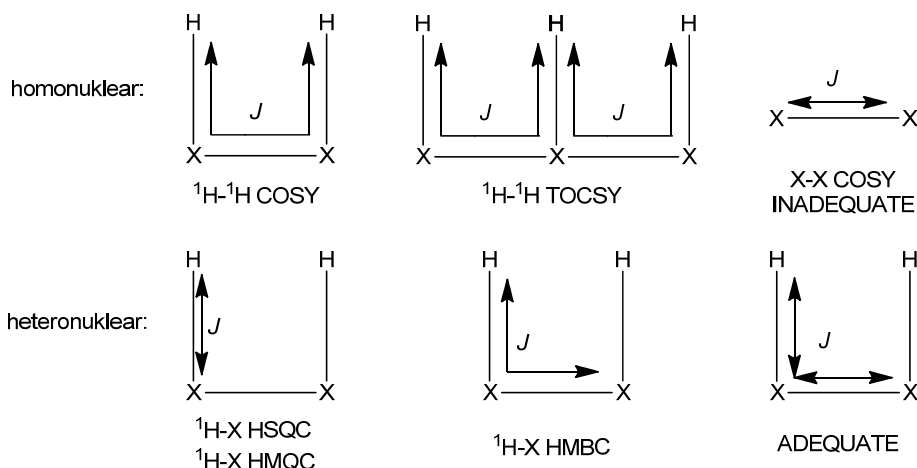


Abbildung 2-10: Schematische Darstellung über die per NMR-Experimente zugänglichen skalaren Kopplungen.

Mit Hilfe der homonuklear-korrelierten NMR-Experimente können zusammenhängende Spinsysteme und somit Strukturfragmente identifiziert werden. Insbesondere durch das HMBC-Experiment können dann diese Spinsysteme in Relation zueinander gebracht werden.

2.3.2 Bestimmung der räumlichen Struktur mittels Kernresonanzspektroskopie

Mit Hilfe der zuvor beschriebenen ein- und zweidimensionalen NMR-Experimente, sowie zahlreicher Varianten, kann die Konstitution einer Verbindung in der Regel eindeutig bestimmt werden. Häufig ist jedoch auch die räumliche Struktur von Interesse. Jedes dreidimensionale Objekt kann durch ein Ensemble von Abständen und Winkeln eindeutig beschrieben werden. Die einzige Ausnahme bildet dabei ein Enantiomerenpaar, da Enantiomere die gleichen interatomaren Abstände und Winkel besitzen. Eine Differenzierung zwischen den beiden Enantiomeren ist in der NMR-Spektroskopie nur indirekt über die Überführung in die entsprechenden Diastereomere möglich. Für die Bestimmung der räumlichen Struktur einer Verbindung mittels NMR-Spektroskopie werden Observablen benötigt, die entweder Winkel- oder/ und Abstandsinformationen enthalten. Dabei muss beachtet werden, dass die relative Konfiguration und die Konformation eines Moleküls stets gleichzeitig zu bestimmen sind. Diese Bedingung kann in Abhängigkeit von der Flexibilität

der entsprechenden Verbindung die Strukturbestimmung sehr schnell sehr komplex oder sogar nahezu unmöglich machen.

Konformationsrelevante Parameter wie Diederwinkel können aus den skalaren Kopplungskonstanten erhalten werden. Hierfür kann die empirisch gefundene Karplus-Beziehung herangezogen werden, die den Zusammenhang zwischen der Größe der 3J -Kopplungskonstante und dem Diederwinkel der wechselwirkenden Kernspins wiedergibt (Abbildung 2-11)^[83].

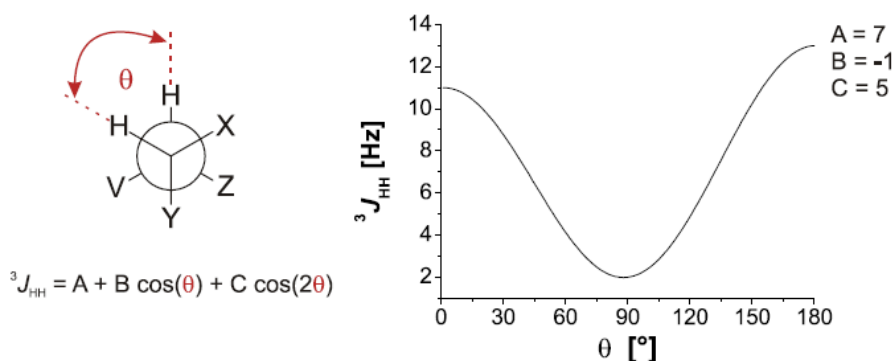


Abbildung 2-11: Die Abhängigkeit der 3J -Kopplungskonstante vom Diederwinkel θ entsprechend der Karplus-Beziehung $^3J_{HH} = A + B \cdot \cos(\theta) + C \cdot \cos(2\theta)$ ^[83b].

Hierbei ist θ der Diederwinkel und die Parameter A, B und C sind empirische Konstanten, die für verschiedene Substanzklassen verschiedene Werte annehmen können. Die Größe der 3J -Kopplung ist dabei stark vom Substitutionsmuster des betrachteten Strukturausschnitts abhängig. Genaue Aussagen über den Diederwinkel lassen sich daher nur für bekannte und gut untersuchte Substanzklassen, für die eine Parametrisierung existiert, treffen.

Bei neuartigen Substanzklassen, für die noch keine Parametrisierung vorgenommen wurde, können die vorhergesagten Diederwinkel deutlich von realen Winkeln abweichen. Ein weiteres Problem besteht darin, dass eine 3J -Kopplungskonstante in den meisten Fällen für zwei Diederwinkel kodiert, was wiederum zu einer nicht eindeutigen Konfigurationsbestimmung führen kann.

Distanzinformationen werden durch die Anwendung des *Nuclear-Overhauser-Enhancement*-Effektes (NOE-Effekt) gewonnen^[84]. Die Grundlage für diesen Effekt ist das Vorhandensein einer dipolaren Kopplung zwischen den betrachteten Kernspins. Sie ist abhängig vom Abstand der beiden Kerne. Man verwendet die zweidimensionalen NOESY- oder ROESY-Experimente um Kreuzrelaxationsraten und damit Kernabstände zu erhalten^[85].

Dipolare Kopplung
NOESY, ROESY
NOE

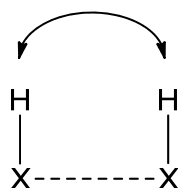


Abbildung 2-12: Schematische Darstellung der aus NOE-Kontakten gewonnenen Distanzinformationen.

Der Relaxationsmechanismus geht auf nicht säkulare Anteile der Dipol-Dipol-Wechselwirkung zurück, die zu longitudinaler (NOESY) oder transversaler (ROESY) Kreuzrelaxation führen. Mit diesen Methoden lassen sich räumlich benachbarte Kerne identifizieren, auch wenn sie nicht skalar miteinander koppeln. Da der NOE-Effekt mit dem Kern-Kern-Abstand gemäß r^{-6} korreliert, wird das Relaxationsverhalten des zweiten Kernes nur dann stark beeinflusst, wenn der Abstand r der Kerne AX ausreichend klein ist ($< 0,45$ nm). Durch eine genügend große Anzahl quantifizierter NOE-Kontakte ist es in einigen Fällen durch sogenannte Distanz-Geometrie-Rechnung^[86] möglich, simultan Konformation und Konfiguration zu bestimmen^[87]. Häufig reicht dieses jedoch nicht aus, so dass andere Methoden herangezogen werden müssen.

Mit dipolaren Restkopplungen (*residual dipolar coupling*, RDC) ist es möglich, gleichzeitig Winkel- und Abstandsinformationen zu bestimmen^[88]. Im Gegensatz zu den NOE-Kontakten sind RDCs globale Parameter und daher nicht auf eine Kalibration angewiesen. Darüber hinaus sind sie weitreichender als NOEs ($\text{NOEs} \sim r^{-6}$, $\text{RDCs} \sim r^{-3}$), so dass internukleare Wechselwirkungen über deutlich größere Distanzen beobachtet werden können. Von Vorteil gegenüber der Karplus-Beziehung ist, dass die erhaltenen Winkelinformationen aus RDCs parametrisierungsfrei sind. RDCs haben sich durch ihre relativ einfache Messbarkeit und ihre hohe strukturelle Aussagekraft in der Strukturaufklärung etabliert.

Basis der RDC-Methode bildet die partielle Orientierung der Moleküle in der Probe durch ein so genanntes Orientierungsmedium (Kapitel 2.3.4). Hierbei darf der Grad der Orientierung des betrachteten Moleküls nicht zu stark sein (*weak alignment method*), da sonst die RDCs die Spektren stark dominieren und eine Auswertung erschweren. RDCs fanden bis vor kurzem hauptsächlich Anwendung in der Konformationsanalyse von Biomakromolekülen^[89]. Erst durch die Entwicklung schwach orientierender Alignmentmedien, die organische Lösemittel tolerieren, konnte diese Methode auch auf nichtwasserlösliche organische Moleküle

übertragen werden^[90]. Inzwischen gelingt mit RDCs die Bestimmung der relativen Konfiguration und, mit Hilfe chiraler Alignmentmedien, sogar die Differenzierung von Enantiomeren^[90a, 90b].

2.3.3 Dipolare Kopplungen

Die dipolare (direkte Dipol-Dipol-) Kopplung gehört wie die Quadrupolwechselwirkung, die *J*-Kopplungsanisotropie und die chemische Verschiebungsanisotropie (CSA) zu den richtungsabhängigen Wechselwirkungen. Im Vergleich zu den dipolaren Kopplungen sind die chemische Verschiebungsanisotropie und die *J*-Kopplungsanisotropie klein, so dass letztere in erster Näherung vernachlässigt werden kann (für Kernspin $I = 1/2$). Da die dipolare Kopplung Abstands- und Winkelinformationen enthält, gewinnt sie in jüngster Zeit bei der Strukturaufklärung von Molekülen mit Hilfe der NMR-Spektroskopie immer mehr an Bedeutung. Allerdings kann sie aufgrund ihrer Ausmittlung in isotroper Umgebung nur in einer anisotropen Umgebung beobachtet werden. Im Unterschied zur skalaren (indirekten Dipol-Dipol-) Wechselwirkung, welche die indirekte magnetische Wechselwirkung zwischen verschiedenen Kernspins über die Bindungen beschreibt, gibt die dipolare Kopplung Aufschluss über die direkte magnetische Wechselwirkung zwischen verschiedenen Kernspins über den Raum.

Die magnetische Wechselwirkung zweier isolierter Kernspins \hat{I}_I und \hat{I}_S wird als direkte oder dipolare Wechselwirkung bezeichnet und wird gemäss Gleichung 1 beschrieben^[91]:

$$\hat{H}_{IS}^{DD} = b_{IS} \left(3(\hat{I}_I \cdot e_{IS})(\hat{I}_S \cdot e_{IS}) - \hat{I}_I \cdot \hat{I}_S \right) \quad (1)$$

$$b_{IS} = -\frac{\hbar\mu_0}{4\pi} \gamma_I \gamma_S \frac{1}{r_{IS}^3} \quad (2)$$

Der Vektor e_{IS} stellt dabei einen internuklearen Einheitsvektor zwischen \hat{I}_I und \hat{I}_S dar. Die Größe b_{IS} (Gleichung 2) entspricht der Größe der maximalen Wechselwirkung, der sogenannten Dipol-Dipol-Kopplungskonstante in Hertz, γ bezeichnet das jeweilige gyromagnetische Verhältnis, $r_{IS} = |r_{IS}|$ ist der Abstand zwischen den betrachteten Kernen. Bringt man nun diese Spins in ein starkes, homogenes Magnetfeld (B_0), das entlang der z-Richtung ausgerichtet ist, kann der Hamilton-Operator im Rahmen der säkularen Näherung für den homonuklearen Fall in Gleichung 3 und für den heteronuklearen Fall in Gleichung 4 beschrieben werden.

$$\hat{H}_{IS}^{DD} = b_{IS} \frac{3 \cos^2 \theta - 1}{2} (3 \hat{I}_I^z \cdot \hat{I}_S^z - \hat{I}_I \cdot \hat{I}_S) \quad (3)$$

$$\hat{H}_{IS}^{DD} = b_{IS} \frac{3 \cos^2 \theta - 1}{2} (2 \hat{I}_I^z \cdot \hat{I}_S^z) \quad (4)$$

θ ist dabei der Winkel zwischen homogenen Magnetfeld B_0 und der Kernverbindungsachse (Abbildung 2-13).

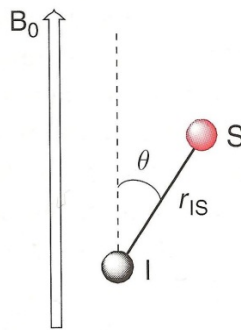


Abbildung 2-13: Schematische Darstellung eines dipolar gekoppelten Spinpaares mit der für die Größe der dipolaren Kopplung wichtigen Winkelbeziehung θ und dem Abstand der Kerne r_{IS} . (Abbildung der Literatur entnommen^[92]).

Die Dipol-Dipol-Kopplungskonstante b_{IS} und der winkelabhängige Term werden zur säkularen Dipol-Dipol-Kopplung D_{IS} (auch dipolare Kopplung) zusammengefasst, die im NMR-Experiment beobachtet werden kann (Gleichung 5).

$$D_{IS} = b_{IS} \frac{3 \cos^2 \theta - 1}{2} = -\frac{\hbar \mu_0}{4\pi} \gamma_I \gamma_S \frac{1}{r_{IS}^3} \frac{3 \cos^2 \theta - 1}{2} \quad (5)$$

Beim Übergang vom statischen (z. B. Festkörper) zum dynamischen (z. B. Lösung) Fall, ergeben sich in Bezug auf die Spin-Spin-vermittelte Kopplungswechselwirkung zwei grundlegende Unterschiede:

1. Durch die Translation der Moleküle in der Lösung werden die intermolekularen dipolaren Wechselwirkungen ausgemittelt.
2. Durch die Rotationsbewegung der Moleküle werden die intramolekularen Wechselwirkungen ausgemittelt.

Die Mittelung der intermolekularen Wechselwirkung führt dazu, dass nur noch die Wechselwirkungen der Kernspins innerhalb der Moleküle beobachtbar sind. Die Mittelung der intramolekularen Wechselwirkung führt zu Skalierung der dipolaren Kopplung, mit der

Folge, dass in isotropen Lösungen (ohne Rotationseinschränkungen) die dipolare Kopplung zu null herausgemittelt wird.

Um die dipolare Kopplung wiederum messbar zu machen, muss die freie Rotationsbewegung der Moleküle eingeschränkt werden. Dies wird durch die Verwendung anisotroper Medien erreicht, so dass ein von null verschiedener Anteil der dipolaren Kopplung verbleibt. Die Größe dieses Anteils ist wiederum direkt von der Stärke der Einschränkung der Rotationsfreiheit der Moleküle abhängig. Jedes anisotrope Medium, dass zur Bestimmung von dipolaren Kopplungen eingesetzt wird, bezeichnet man im Allgemeinen als Orientierungsmedium oder auch als Alignmentmedium. Dipolare Kopplungen, die in ihrer Größe vergleichbar oder geringer als die entsprechenden skalaren Kopplungen sind, nennt man residuale dipolare Kopplungen (RDCs).

Somit ist es möglich, dipolare Kopplungen von ähnlicher Größe wie die skalare Kopplungen zu erzeugen, so dass diese direkt aus den Linienaufspaltungen erhalten werden können^[93]. Um möglichst einfach auswertbare Spektren zu erzeugen, ist es also wichtig, den Grad der Orientierung des Analyten in einem optimalen Bereich zu halten. Dies stellt jedoch bisher das größte Problem in der Anwendung von dipolaren Kopplungen in der Flüssigkeits-NMR-Spektroskopie dar.

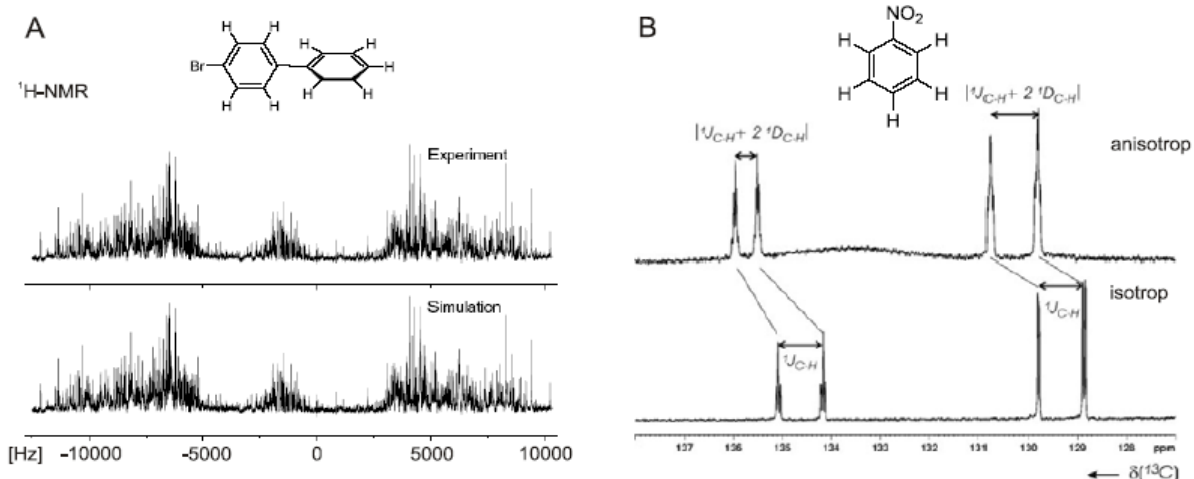


Abbildung 2-14: Beispiele für die Zugänglichkeit von dipolaren Kopplungen aus NMR-Spektren. A) Starke Orientierung: die polare Kopplung ist nur durch Simulation des Spektrums zugänglich (Abbildung der Literatur entnommen^[94]). B) Schwache Orientierung: residuale dipolare Kopplung diert aus Linienaufspaltung zugänglich (Abbildung der Literatur entnommen^[93]).

Durch die eingeschränkte freie Rotation im Orientierungsmedium sind bestimmte Orientierungen des Moleküls relativ zum Magnetfeld B_0 wahrscheinlicher. Da Molekülrotationen im Vergleich zu dem NMR-Experiment schnell sind, werden nur gemittelte Orientierungen beobachtet, so dass für die beobachtbare dipolare Kopplungen Gleichung 6 gilt.

$$D_{IS} = -\frac{\hbar\mu_0}{4\pi}\gamma_I\gamma_S\frac{1}{r_{IS}^3}\frac{\langle 3\cos^2\theta - 1 \rangle}{2} \quad (6)$$

Der Term in eckigen Klammern steht für die Mittelungen über alle Orientierungen. Damit ergibt sich für die dipolare Kopplung im Orientierungsmedium, dass sie sowohl vom Abstand der wechselwirkenden Kernspins als auch vom Winkel θ des Kernspinpaars zum Magnetfeld abhängig ist.

Da die dipolaren Kopplungen keinerlei empirische Daten enthalten, sondern nur Naturkonstanten, Kerneigenschaften, Abstände und den Winkel zum Magnetfeld, sind sie parametrisierungsfrei. Ein weiterer Vorteil ist der direkte Bezug der Winkelinformation zum externen Magnetfeld B_0 , so dass diese global ist. Daraus folgt, dass für die Bestimmung des Winkels zwischen zwei Kernspinpaaren diese nicht miteinander wechselwirken müssen.

Um nun aus gemessenen dipolaren Kopplungen Strukturinformationen zu erhalten, muss Gleichung 6 ausgewertet werden. Dabei ergeben sich jedoch zwei Probleme:

Erstens ist zu Beginn nichts über die gemittelte Orientierung bekannt, zweitens ist die Separation der Beiträge von θ und r_{IS} zur dipolaren Kopplung nicht ohne weiteres möglich. Eine Lösung für dieses Problem lieferten Saupe *et al.* durch Einführung des Saupe-Tensors \mathbf{S} , mit dessen Hilfe die gemittelte Orientierung beschrieben werden kann^[95]. Ein weiterer Tensor zur Beschreibung der mittleren Orientierung ist der Alignment Tensor \mathbf{A} , der dem Saupe-Tensor proportional ist. Kramer *et al.* beschreibt den Alignment-Tensor wie folgt^[96]. Durch den Wechsel in ein molekülfestes Koordinatensystem betrachtet man nicht mehr die Rotationsbewegung des Moleküls in der Lösung $\theta(t)$ in einem statischen Magnetfeld, sondern verankert das Molekül fest im Koordinatenursprung und betrachtet die Änderung des Magnetfeldes $B_0(t)$ um das Molekül. In diesem molekülfesten Koordinatensystem kann ein Wahrscheinlichkeits-Tensor \mathbf{P} angegeben werden. Dieser ist im Hauptachsensystem von \mathbf{P} mit der mittleren Orientierung der wechselwirkenden Kernspinpaare zum äußeren Magnetfeld B_0 entsprechend Gleichung 7 verknüpft.

$$\langle \cos^2 \theta \rangle = P_{xx} r_x^2 + P_{yy} r_y^2 + P_{zz} r_z^2 \quad (7)$$

Hierbei sind P_{xx} , P_{yy} und P_{zz} die Eigenwerte des Wahrscheinlichkeits-Tensors, die der Wahrscheinlichkeit entsprechen, das Magnetfeld B_0 entlang der entsprechenden Achse im Hauptachsensystem des Tensors zu finden. r_x , r_y und r_z sind die kartesischen Koordinaten des Kernspinvektors \mathbf{IS} im Hauptachsensystem des Wahrscheinlichkeits-Tensors (Abbildung 2-15).

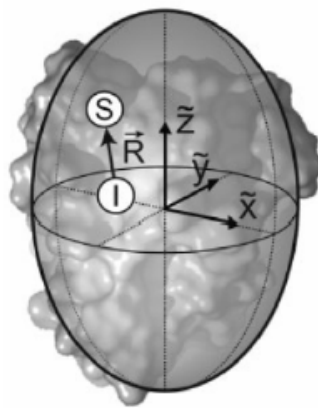


Abbildung 2-15: Schematische Darstellung eines IS-Kernspinpaars im Hauptachsensystem des Wahrscheinlichkeitstensors (Abbildung der Literatur entnommen^[96]).

Der Alignment-Tensor \mathbf{A} ist die spurlose Form des Wahrscheinlichkeits-Tensors \mathbf{P} und mit \mathbf{E} als Einheitstensor wie folgt definiert (Gleichung 8):

$$A = P - \frac{1}{3}E \quad (8)$$

Mit Hilfe des Alignment-Tensors kann die mittlere Orientierung der wechselwirkenden Kernspinpaare zum äußeren Magnetfeld im Hauptachsensystem von A auch entsprechend Gleichung 9 ausgedrückt werden.

$$\left\langle \cos^2 \theta - \frac{1}{3} \right\rangle = A_{xx}r_x^2 + A_{yy}r_y^2 + A_{zz}r_z^2 \quad (9)$$

Hierbei sind A_{xx} , A_{yy} und A_{zz} die Eigenwerte des Alignment-Tensors und r_x , r_y und r_z die kartesischen Koordinaten des Kernspinvektors im Hauptachsensystem des Alignment-Tensors. Daher gilt für die beobachtete dipolare Kopplung (Gleichung 10):

$$D_{IS} = b_{IS} (A_{xx}r_x^2 + A_{yy}r_y^2 + A_{zz}r_z^2) \quad (10)$$

Es ist somit möglich den Alignment-Tensor aus den gemessenen dipolaren Kopplungen zu erhalten, der dann wiederum Informationen über die gemittelte Orientierung und somit gewünschte Strukturinformationen enthält.

Um aus den experimentellen RDCs die gewünschten Strukturinformationen zu erhalten, muss man die Eigenschaften des Alignments-Tensors nutzen. Der Alignment-Tensor ist eine reelle, spurlose, symmetrische (3×3)-Matrix und wird somit von fünf unabhängigen Elementen definiert. Aus diesem Grund müssen mindestens fünf linear unabhängige RDCs, deren zugehörige internukleare Vektoren redundant sind, experimentell bestimmt werden. Auch der Abstand der wechselwirkenden Kernspins wird zur Auswertung benötigt (Gleichung 6). Dieser Abstand wird in Form eines Strukturvorschlages vorgegeben. Für eine Kopplung zwischen direkt gebundenen Kernen z. B. C und H ($^1D_{CH}$) entspricht dies dem C-H-Bindungsabstand.

Für starre Moleküle ist der Abstand der wechselwirkenden Kernspins auch über größere Entfernungen relativ leicht über einen Strukturvorschlag zugänglich. Mittels der experimentell bestimmten RDCs und den dazugehörigen Abständen der Kernspins kann der Alignment-Tensor über ein Gleichungssystem bestimmt werden^[97]. Da in der Regel mehr als fünf RDCs bestimmbar sind, handelt es sich um ein überbestimmtes Gleichungssystem, welches im Allgemeinen durch eine Singulärwertzerlegung (*singular value decomposition*, SVD) gelöst wird. Als Ergebnis der SVD erhält man die fünf Elemente des Alignment-Tensors, dessen Eigenwerte und Eigenvektoren und Gütekriterien, die Aussagen über die Lösbarkeit des Gleichungssystems erlauben. Gleichzeitig werden die RDCs^{theo}, die die beste Lösung für das Gleichungssystem darstellen, erhalten. Eine Korrelation des experimentell

bestimmten $RDCs^{exp}$ mit den so berechneten $RDCs^{theo}$ ergibt dann direkt eine Aussage über die Güte des Strukturvorschlags wieder (Abbildung 2-16).

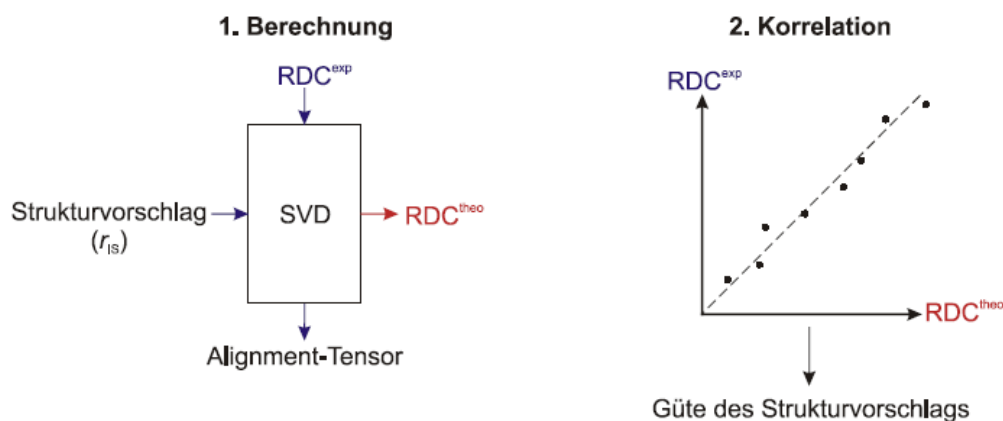


Abbildung 2-16: Ablauf einer Strukturanalyse mit SVD. Zunächst erfolgt die Berechnung des Alignment-Tensors aus den experimentell bestimmten $RDCs^{exp}$ und dem Strukturvorschlag. Gleichzeitig werden die erwarteten $RDCs^{theo}$ erhalten. Eine Korrelation von RDC^{exp} mit RDC^{theo} ermöglicht eine Aussage über die Güte des Strukturvorschlags (Abbildung der Literatur entnommen^[97b]).

In diesem Zusammenhang ist es wichtig anzumerken, dass fünf RDCs immer einen eindeutig bestimmten Alignment-Tensor ergeben, unabhängig vom Strukturvorschlag. So kann aus verschiedenen Strukturvorschlägen nicht derjenige ermittelt werden, der den Satz der dipolaren Kopplungen am besten repräsentiert. Erst ab der sechsten RDC erhält man aus dem überbestimmten Gleichungssystem – abhängig vom Strukturvorschlag – unterschiedlich gut definierte Alignment-Tensoren und somit Korrelationen von RDC^{exp} gegen RDC^{theo} unterschiedlicher Güte. Die inhärenten Strukturinformationen der RDCs werden also dazu benutzt, um die Güte eines Strukturvorschlages zu bestimmen, wobei jener Vorschlag die „wahre“ Struktur am besten repräsentiert, der die beste Korrelation von RDC^{exp} gegen RDC^{theo} zeigt. Für die Bestimmung der Konfiguration hat dies zur Konsequenz, dass alle denkbaren Diastereomere und dazugehörigen Konformere als Strukturvorschlag angegeben werden müssen, um eine eindeutige Aussage treffen zu können. Der Hauptnachteil dieser Methode ist, dass in der Menge der Strukturvorschläge der korrekte Vorschlag enthalten sein muss.

Eine weitere Möglichkeit, Strukturinformationen zu erhalten, besteht darin, dass nicht alle experimentell bestimmten RDCs für die Berechnung des Alignment-Tensors mit einbezogen werden, sondern nur eine Auswahl an RDCs (mindestens fünf). Aus dem somit erhaltenden

Alignment-Tensor werden dann die restlichen RDCs vorhergesagt und mit den experimentell gewonnenen verglichen.

Inzwischen gibt es einige wenige Beispiele für die Anwendung der oben beschriebenen Methode zur Strukturanalyse, in denen so diastereotope Gruppen und Protonen eindeutig zugeordnet werden sowie relative Konfigurationen bestimmt werden konnten.

Thiele *et al.* konnten mit ihrem *proof of principle* am Beispiel von Strychnin in einer lyotrop flüssigkristallinen Phase von Polybenzylglutamat (PBLG) zeigen, dass RDCs zur Zuordnung diastereotoper Protonen verwendet werden können. Hierzu wurden die RDCs von Strychnin in PBLG/ CDCl_3 gemessen und die idealen dipolaren Restkopplungen der Struktur berechnet (Abbildung 2-17)^[90a]. Durch den Vergleich der berechneten mit den beobachteten RDCs konnte eine eindeutige Zuordnung der diastereotopen Protonen getroffen werden. Wie in Abbildung 2-17 dargestellt, kann durch graphische Gegenüberstellung der Werte der Strukturvorschlag mit der besseren Übereinstimmung ermittelt werden.

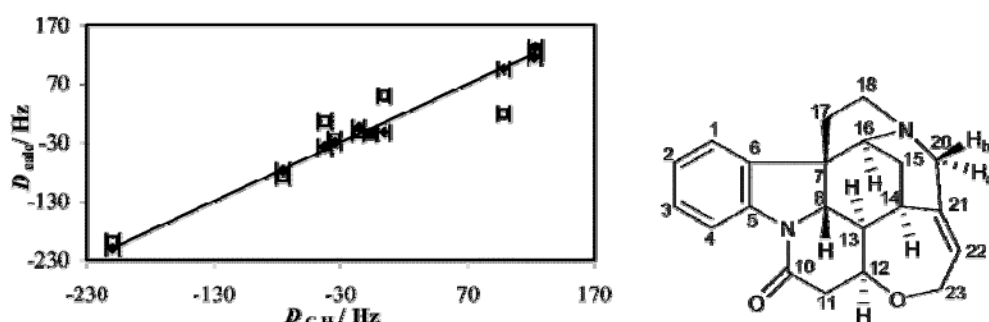


Abbildung 2-17: Vergleich der beobachteten und berechneten RDCs von Strychnin. Schwarze Rauten geben eine korrekte Zuordnung und helle Quadrate eine inkorrekte Zuordnung der diastereotopen Protonen an C20 wieder (Abbildung der Literatur entnommen^[90a]).

Shapiro *et al.* konnten durch Bestimmung dipolarer Restkopplungen zwischen axialen und äquatorialen Protonen in sesselförmigen Sechsringen unterscheiden^[98]. Dies beruht auf der Überlegung, dass axiale Protonen in einer Sesselkonformation parallel stehen und somit gleiche dipolare Restkopplungskonstanten aufweisen. Dadurch sind sie leicht von Protonen in äquatorialer Lage zu unterscheiden.

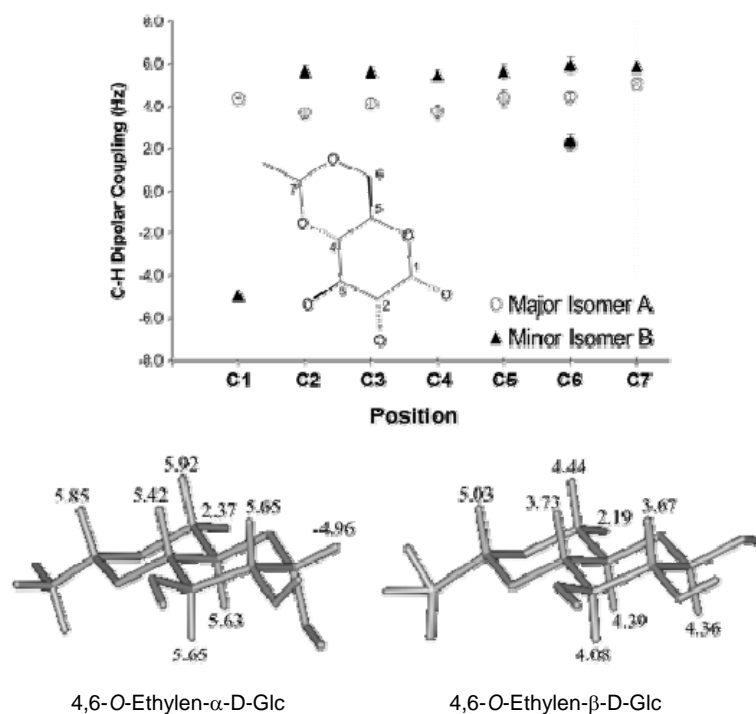


Abbildung 2-18: Von Shapiro untersuchte Verbindungen mit zugeordneten Signalen und Sesselkonformationen, und Verteilung der dipolaren Kopplungen (Abbildung der Literatur entnommen^[98]).

Courtieu *et al.* gelang die eindeutige Zuordnung der *syn*- und *anti*-Protonen (bzgl. der Doppelbindung) in Norbornen, was mit isotroper NMR-Spektroskopie vorher nicht eindeutig möglich war^[99]. Die RDC-Methode wurde auf weitere starre Moleküle wie Menthol^[77], ein Spiroinden^[100] und Sphaeropsidin A^[101] bereits erfolgreich angewendet.

Die bisher aufgeführten Beispiele beschränkten sich auf starre Moleküle. Wiederum Thiele *et al.* konnten am Beispiel eines semiflexiblen α -Methylen- γ -butyrolactons zeigen, dass die Bestimmung relativer Konfigurationen mit Hilfe von RDCs auch in Molekülen mit eingeschränkter konformationeller Flexibilität möglich ist^[102].

Griesinger *et al.* gelang es beispielsweise mit Hilfe dieser Methodik die relativen Konfigurationen benachbarter stereogener Zentren im nichtstarken Sagittamid A bestimmen^[103]. Darüber hinaus konnten sie die Konformation und Konfiguration von Sucroneolambertellin zu bestimmen^[104]. Vor kurzem gelang es Carlomagno *et al.* mit Hilfe von RDCs gleichzeitig die Konformation und Konfiguration stereogener Zentren in sehr komplexen flexiblen Molekülen wie Archazolide A (ArcA) zu bestimmen^[105].

2.3.4 Orientierungsmedien

Als Orientierungsmedium bzw. Alignmentmedium wird im Allgemeinen jedes Medium bezeichnet, das zur Messung anisotroper NMR-Observablen eines darin gelösten Moleküls

geeignet ist. RDCs wurden lange Zeit nicht zur Konfigurationsbestimmung kleiner Moleküle angewendet, da es an geeigneten Orientierungsmedien fehlte. Durch die Entwicklung von Medien, die einen entsprechend schwachen Grad der Orientierung erlauben konnten nur wasserlösliche, Moleküle wie Peptide, Proteine oder Nukleinsäuren untersucht werden. Es existieren eine Vielzahl an wasserbasierten Orientierungsmedien wie beispielsweise phospholipidische Bizellen^[106], filamentöse Phagen^[107] oder Gelatine^[108]. Auf Grund dieser Vielfalt gehört die Bestimmung von RDCs für wasserlösliche Moleküle bereits zum Standardverfahren beim Strukturbestimmungs-Prozess. Die partielle Orientierung des Analyten wird bei diesen Methoden durch sterische und/oder elektrostatische Wechselwirkungen hervorgerufen^[109].

Die meisten organischen Moleküle sind jedoch nicht wasserlöslich, so dass sie sich einer Untersuchung in diesen Medien entziehen. Erst durch aktuelle Entwicklungen auf dem Sektor der Orientierungsmedien für organische Lösemittel, wurden Untersuchungen organischer Moleküle möglich. Die Anwendungsmöglichkeiten von RDCs für kleine organische Moleküle werden aktuell durch zwei Klassen von schwach orientierenden Medien für organische Lösemittel bestimmt, nämlich gestreckte oder gestauchte Polymergele^[109] (SAG, acronym: *strain induced alignment in a gel*) sowie flüssigkristalline Phasen^[110]. Die Medien für organische Lösungsmittel sind im folgenden Kapitel ausführlich beschrieben.

2.3.4.1 Polymergele als Alignmentmedien

Im Jahr 1981 konnten Deloche und Samulski zeigen, dass sich in organischen Lösungsmitteln gequollenes und anschließenden gestrecktes Gummi (Polyisopren) als schwach orientierendes Medium eignet^[111]. Sie bewiesen dies anhand der Quadrupolaufspaltung der Deuteriumsignale der eingesetzten deuterierten Lösungsmittel (Abbildung 2-19).

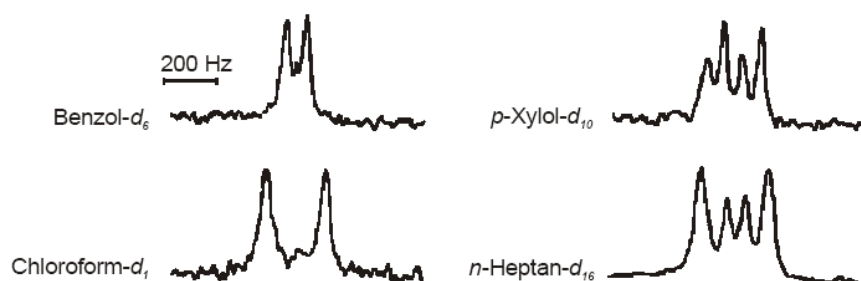


Abbildung 2-19: ²H-NMR-Spektren von verschiedenen deuterierten Lösungsmitteln in gequollenem und gestrecktem Gummi (Abbildung der Literatur entnommen^[111]).

Da die Quadrupolkopplung zu den anisotropen Wechselwirkungen gehört, kann sie in einer anisotropen Umgebung als Aufspaltung der Signale beobachtet werden. Eine vollständig

anisotrope Probe kann durch die Abwesenheit des isotropen Restsignals definiert werden. Aufbauend auf dieser Entdeckung wurde eine ganze Reihe von weiteren Polymergelen z. B. Polystyrol, Polydimethylsiloxan, Polyvinylacetat oder Polyacrylamid auf ihre Eignung als Orientierungsmedium untersucht^[90c, 112].

Die Probenpräparation für SAGs ist relativ einfach: Es werden trockene Stäbe des entsprechenden Polymers mit dem entsprechenden Lösemittel und der zu messenden Substanz in ein NMR-Röhrchen gegeben, wodurch das Polymer zu einem Gel aufquillt (Abbildung 2-20). Ist der Gleichgewichtsdurchmesser des gequollenen Gels größer als der des NMR-Röhrchens, so werden Scherkräfte induziert, die zu einer Störung der isotropen Molekülbewegung führen und eine anisotrope Umgebung erzeugen. Großer Vorteil bei dieser Methode ist die magnetfeldunabhängige, in weiten Bereichen skalierbare Stärke der Molekülorientierung. So ist die Stärke der Orientierung unter anderem vom Durchmesser des verwendeten Polymerstabs und den Grad der Quervernetzung abhängig.

Mit Hilfe von quervernetztem Polystyrol (PS) in CDCl_3 war es möglich, die Struktur von Strychnin und Menthol zu bestimmen^[109]. Das hierzu verwendete vernetzte PS wurde durch Copolymerisation von Styrol mit Divinylbenzol (DVB) hergestellt. Die Anisotropie des Gels (als Maß gilt die Quadrupolaufspaltung $\Delta\nu_Q$ des Deuterium-NMR-Signals von CDCl_3) kann durch den Vernetzungsgrad und die Kettenlänge des vernetzten PS in ihrem Ausmaß variiert werden. Vernetztes Polydimethylsiloxan (PDMS) konnte ebenfalls erfolgreich als Orientierungsmedium in verschiedenen Lösemitteln wie Hexan, Dichlormethan oder THF eingesetzt werden. Großer Vorteil des PDMS gegenüber PS ist, dass das Polymerrestsignal nahe 0 ppm liegt und somit die Analytensignale selten überdeckt sind^[100].

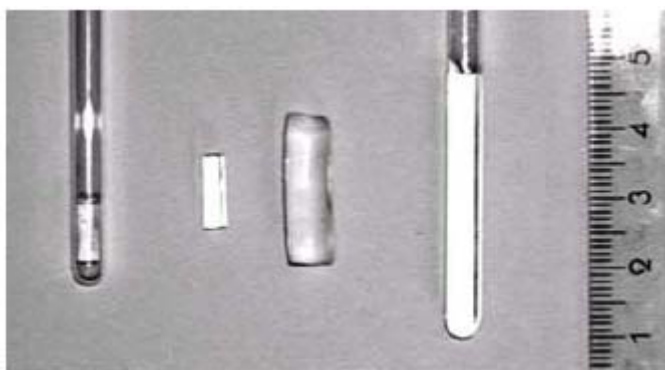


Abbildung 2-20: Polystyrolstab in verschiedenen Quellzuständen innerhalb und außerhalb eines NMR-Röhrchen (Abbildung der Literatur entnommen^[109]).

SAG auf Basis von Polyvinylacetat (PVAC) erzeugt in polareren Lösemitteln wie Methanol oder DMSO eine anisotrope Umgebung^[101]. Auch Polyacrylnitrile konnten schon als SAG in

DMSO eingesetzt werden^[113]. Folglich können RDCs mit Hilfe von Polymergelelen in fast allen gängigen Lösemitteln gemessen werden. Nachteil vernetzter Polymergele sind die langen Quellzeiten (Tage bis Monate), die langsame Diffusion der Substanz in das Gel und die Rückgewinnung der Substanz aus dem Gel nach Abschluss der Messung.

Es gibt bisher nur zwei Beispiele für eine Enantiomeren-differenzierende Orientierung in SAG. Enantiodiskriminierendes Aligment tritt in homochiralen Orientierungsmedien auf, da es zu diastereomorphen Wechselwirkungen des Analyten mit dem Orientierungsmedium kommt. Die einzigen bekannten homochiralen SAGs sind *R*-Gelatine, das Collagen in wässrigem Medium sowie durch Elektronenbeschuss quervernetzte Gelatine (*e*⁻-Gelatine) für organische Lösungsmittel^[112]. Ein Nachteil der *e*⁻-Gelatine ist, dass sie nur in einer enantiomeren Form verfügbar ist.

Neben den SAGs gibt es noch eine weitere Klasse an Orientierungsmedien, die flüssigkristallinen Phasen, welche im nächsten Kapitel näher beschrieben werden.

2.3.5 Flüssigkristalline Phasen

Der flüssigkristalline Zustand ist eine Aggregationsform der Materie, welche zwischen den klassischen Aggregatzuständen „flüssig“ und „fest“ unter bestimmten Voraussetzungen auftreten kann. Wie im flüssigen Zustand besitzt er eine mehr oder weniger ausgeprägte Fluidität, während die physikalischen Eigenschaften analog zum kristallinen Festkörper anisotrop sind. Flüssigkristalline Phasen werden entsprechend ihrer Stellung zwischen den klassischen Aggregatzuständen als Mesophasen bezeichnet. Eine wichtige Größe bei der Beschreibung flüssigkristalliner Phasen ist die sogenannte kritische Konzentration c_{krit} , welche die minimale Konzentration an Mesogen in einem Lösungsmittel angibt, bei denen ein Phasenübergang beobachtet wird. Als Mesogene werden die Fundamenteinheiten einer flüssigkristallinen Phase bezeichnet, welche die Ordnung induzieren. Meist handelt es sich dabei um besonders starre Verbindungen bzw. Verbindungsteile. Flüssigkristalline Phasen werden von reinen Verbindungen, Mischungen und Lösungen anisometrischer mesogener Moleküle gebildet und lassen sich in zwei Klassen einteilen:

Thermotrope Flüssigkristalle sind reine Verbindungen oder Mischungen mesogener Moleküle, deren Mesophasenverhalten im Wesentlichen von der Temperatur abhängt.

Lyotrope Flüssigkristalle werden von Lösungen mesogener Moleküle oder Aggregaten mesogener Moleküle in einem nichtmesogenen Lösungsmittel gebildet. Der flüssigkristalline Zustand ist hier nicht nur von der Temperatur, sondern auch von der Konzentration der Lösung abhängig.

2.3.5.1 Polymer-basierte lyotrop flüssigkristalline Phasen

Als Mesogene in flüssigkristallinen Phasen können auch Polymere auftreten. Die ersten Polymere, die für die Bildung lyotrop flüssigkristalliner Phasen verwendet wurden, waren biologischen Ursprungs wie etwa der stäbchenförmige Tabakmosaikvirus^[114]. Auch viele weitere Biopolymere sind bekannt dafür, geordnete Phasen in Lösung zu bilden. Das erste synthetische Polymer, bei dem die Bildung lyotrop flüssigkristalliner Phasen beobachtet wurde, war das *Poly- γ -benzyl-L-glutamat* (PBLG)^[115], welches eine stäbchenförmige α -Helix ausbildet. Die meisten synthetischen Polymere besitzen in Lösung flexible Strukturen und bilden daher keine geordneten Phasen aus. Es gibt allerdings einige Polymerklassen, die unter bestimmten Bedingungen geordnete Phasen ausbilden und steife stäbchenförmige Strukturen aufweisen, wie z. B. Polyaminosäuren^[115], Polyisocyanide^[37a], Polyisocyanate^[116], Polyguanidine^[117], Polymethacrylamid^[118] und Polyacetylene^[67] (Kap. 2.2.3). Die Steifigkeit des Polymers kann entweder durch das Rückgrat (z. B. Polychinoxaline) oder durch intramolekulare Wasserstoffbrücken gegeben sein (z. B. PBLG).

Zur theoretischen Beschreibung des Verhaltens hochmolekularer Mesogene entwickelte L. Onsager eine Theorie, in dem er den Übergang von der isotropen Lösung zur geordneten flüssigkristallinen Phase auf Basis der Asymmetrie des Mesogens beschreibt^[119]. Das Modell beschreibt die Mesogene als Stäbchen ohne weitere Feinstruktur, wobei die entscheidende Eigenschaft das axiale Verhältnis x ist, das Verhältnis von Länge L zum Durchmesser D des Stäbchens. Die Mesogene werden als nicht-deformierbar betrachtet. Die einzige Wechselwirkung zwischen den Mesogenen ist rein sterischer Natur und Wechselwirkungen mit dem Lösungsmittel werden ebenfalls nicht berücksichtigt. Durch die Vernachlässigung anderer Wechselwirkungen außer der repulsiv-sterischen, kann der Phasenübergang zur flüssigkristallinen Phase als rein entropisch beschrieben werden. Da reale Polymere sich allerdings nicht wie starre Stäbchen verhalten sondern eine mit zunehmender Kettenlänge erhöhte Flexibilität aufweisen, sind die aus der Onsager-Theorie abgeleiteten Konzentrationen für den Phasenübergang zu niedrig. Um diese Diskrepanz zu realen Systemen zu verringern, werden in der Regel zwei erweiterte Modelle verwendet, um die erhöhte Flexibilität zu beschreiben (Abbildung 2-21)^[120].

1. *freely-jointed-chain* Modell

2. *persistent-chain* Modell auch *wormlike-chain* Modell

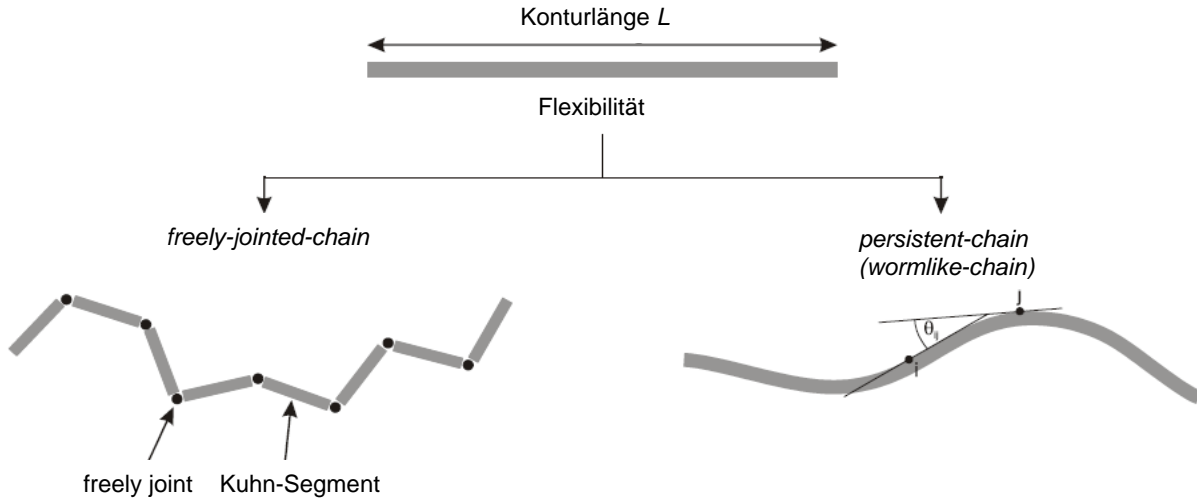


Abbildung 2-21: Die zwei verschiedenen Modelle zur Beschreibung flexibler Mesogene. Im *freely-jointed-chain* Modell wird das Polymer (Mesogen) in hypothetische Segmente (Kuhn-Segmente) unterteilt, die flexibel miteinander verbunden sind. Im *persistent-chain* Modell wird die Flexibilität über das gesamte Polymer verteilt.

Das *freely-jointed-chain* Modell beschreibt das Polymer als eine Kette von diskreten starren Segmenten, den sogenannten Kuhn-Segmente, die völlig flexibel verknüpft sind. Diese Einführung von Flexibilität ist geeignet, um Hauptkettenpolymere zu beschreiben, bei denen die niedermolekularen Mesogene über flexible Spacer verbunden sind. Im Gegensatz dazu wird Flexibilität im *persistent-chain* Modell gleichmässig über die gesamte Konturlänge des Polymers verteilt. Mit diesem Modell lassen sich gut Polymere beschreiben bei denen die Flexibilität durch Krümmung und Verdrillung des Polymerrückgrates entsteht.

Die wichtigste Kenngröße für das *persistent-chain* Modell ist die Persistenzlänge q des Polymers. Sie wird entsprechend Gleichung 11 definiert^[120]:

$$\langle \cos \theta_{ij} \rangle = \exp \left(- \frac{|r_{ij}|}{q} \right) \quad (11)$$

Die Persistenzlänge q ist diesem Modell folgend somit die mittlere Strecke r_{ij} entlang des Polymers (Abbildung 2-21), bei dem zwei tangential zum Rückgrat orientierte Vektoren noch eine gemeinsame Vorzugsrichtung aufweisen. Je starrer ein Polymer umso größer ist die Persistenzlänge. Kuhn konnte zeigen, dass für Polymere mit $L \gg q$ das Kuhn-Segment mit der Persistenzlänge entsprechend Gleichung 12 verbunden ist^[121].

$$K = 2q \quad (12)$$

Es ergibt sich daraus für das flexible Modell ein sogenanntes effektives axiales Verhältnis $x'=K/D$ entsprechend dem von Onsager eingeführten axialen Verhältnis $x=L/D$.

In Anlehnung an die Theorie von Onsager konnten Khokhlov^[122] und Semenov^[123] die freie Energie für Systeme flexibler Polymere bestimmen. Im Vergleich mit der Theorie von Onsager zeigte sich, dass durch die Flexibilität der Entropieverlust auf Grund der größeren Anzahl an Freiheitsgraden bei dem Übergang zur flüssigkristallinen Phase deutlich höher ist, da sich zusätzlich zum Mesogen auch die flexiblen Bereiche ausrichten müssen. So erhält man aufgrund des erhöhten Entropieverlustes eine im Vergleich zur Onsager Theorie erhöhte kritische Konzentration. Die Abhängigkeit der kritischen Konzentration für die Ausbildung einer homogenen flüssigkristallinen Phase vom effektiven axialem Verhältnis x' ist in Gleichung 13 für das *freely-jointed-chain* Modell und in Gleichung 14 für das *persistent-chain*-Modell für den Fall $L \gg q$ angegeben.

$$c_{krit}^a = \frac{4.86}{x'} \quad (\text{freely-jointed chain}) \quad (13)$$

$$c_{krit}^a = \frac{11.39}{x'} \quad (\text{persistent chain}) \quad (14)$$

Die kritische Konzentration ist direkt von dem effektiven axialen Verhältnis und damit von der Persistenzlänge abhängig, mit steigender Persistenzlänge verringert sich die kritische Konzentration. Der Unterschied zwischen den beiden Modellen bzw. entsprechender Polymere ist, dass die Kuhn-Segmente deutlich kleiner sind als die Persistenzlängen der *persistent-chain* Polymere. Dupré^[124] hat theoretisch vorhergesagt, dass für den Fall $L < q$ die kritische Konzentration solange abnimmt, bis die Kettenlänge des Polymers etwa der Persistenzlänge entspricht ($L/q \approx 1$). Bei weiterer Erhöhung der Kettenlänge verringert sich die kritische Konzentration nicht mehr signifikant. Es ist also erstrebenswert Polymere mit möglichst großer Persistenzlänge zur Bildung flüssigkristalliner Phasen zu verwenden.

2.3.5.2 Flüssigkristalline Phasen als Orientierungsmedien

Lyotrop flüssigkristalline Phasen können als Orientierungsmedien verwendet werden. Für die Bestimmung von RDCs sind lyotrope flüssigkristalline Phasen, die auf organischen Lösungsmitteln basieren, bisher nur von kommerziell erhältlichen Homopolypeptiden wie PBLG^[90a], Poly- γ -ethyl-L-glutamat (PELG)^[110] und Poly- ϵ -carbobenzyloxy-L-lysin (PCBLL)^[125] sowie als erstes nicht peptidisches Polymer ein Polyguanidinderivat^[126] bekannt. Als Lösungsmittel können Chloroform, Dichlormethan, Dioxan, THF und DMF eingesetzt werden. Nachteil dieser Alignmentmedien ist jedoch, dass eine minimale

Polymerkonzentration nötig ist, bei der sich die flüssigkristalline Phase bildet. Dies hat zur Folge, dass eine minimale Orientierung der Moleküle in der Probe und damit eine minimale Größe der RDCs nicht unterschritten werden kann. Die minimal benötigte Polymerkonzentration zur Ausbildung einer vollständig anisotropen Umgebung kann wiederum mit Hilfe von ^2H -NMR-Spektren der deuterierten Lösungsmittelsignale bestimmt werden.

Eines der am besten untersuchten Beispiele ist PBLG. Aufgrund der Enantiomerenreinheit der Glutamat-Einheiten bildet PBLG eine cholesterische Phase aus. Die supramolekulare Helix der cholesterischen Phase wird in einem starken Magnetfeld entwunden, und es verbleibt eine chirale nematische Phase^[99]. PELG zeigt eine im Vergleich zu PBLG schwächere Orientierung und damit besser aufgelöste Spektren, allerdings ist PELG schlechter löslich, erheblich teurer und generell in der Handhabung schwieriger, weshalb meist PBLG verwendet wird.

Die Chiralität und Orientierung der flüssigkristallinen Phasen ermöglichen Anwendungen, die in der isotropen NMR-Spektroskopie nicht möglich sind. Courtieu *et al.* zeigten die Verwendung von PBLG zur Enantiodifferenzierung mittels ^2H -NMR-Spektroskopie^[99]. Enantiomere in einem chiralen Medium weisen aufgrund diastereomorpher Wechselwirkungen ungleiche ^2H -NMR-Spektren auf. Jedes Enantiomer geht mit der PBLG-Helix unterschiedliche Wechselwirkungen ein, was unterschiedliche Orientierungen der Enantiomere im Alignmentmedium und damit unterschiedliche Quadrupolaufspaltungen $\Delta\nu_Q$ des jeweiligen Enantiomers zur Folge hat (Abbildung 2-22). Dieser enantiodiskriminierende Effekt ist auch in ^{13}C -NMR-Spektren zu beobachten, allerdings muss dafür die Orientierung stark sein^[127].

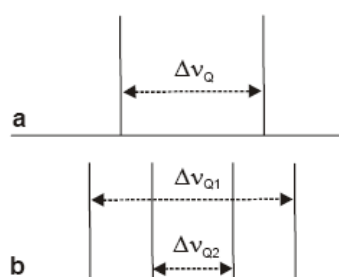



Abbildung 2-22: Darstellung eines ^1H -entkoppelten ^2H -NMR-Spektrums eines monodeuterierten racemischen Gemisches in anisotroper Phase. a) in einem achiralen Medium b) in einem chiralen Medium. $\Delta\nu_{Q1}$ und $\Delta\nu_{Q2}$ sind die Aufspaltungen der einzelnen Enantiomere (Abbildung der Literatur entnommen^[99]).



Die aufgeführten Beispiele verdeutlichen, dass die Bestimmung relativer Konfigurationen kleiner starrer organischer Moleküle mit Hilfe von RDCs möglich ist. Die Zahl der hierfür zur Verfügung stehenden chiralen Alignmentmedien beschränkt sich jedoch auf die beschriebenen Polypeptide und Polyguanidine. Die Polyguanidine haben wie die meisten anderen bekannten Medien den Nachteil, dass sie eine zu starke Orientierung induzieren und dadurch die Auswertung der Spektren durch große Linienbreiten und starke Kopplungen stark erschweren.

Im Vergleich zu den besser bekannten SAGs haben die flüssigkristallinen Phasen mehrere Vorteile. Der zeitliche Aufwand für die Probenbereitung ist deutlich reduziert, von mehreren Tagen oder Wochen auf wenige Stunden oder gar einige Minuten. Der gelöste Analyt kann sehr einfach zurückgewonnen werden, in dem die Probe verdünnt und das Polymer durch Ausfällen oder Filtrieren wieder abgetrennt wird. Auch die Enantiodiskriminierung ist eine interessante Eigenschaft, die den meisten SAGs fehlt. Daneben sind die meisten synthetischen lyotrop flüssigkristallinen Phasen (LLC) in beiden enantiomeren Formen verfügbar, so dass komplementäre Spektren erhalten werden können.

3 Zielsetzung

Helikal chirale Polymere bieten aufgrund ihrer ungewöhnlichen Struktur vielfältige Anwendungsmöglichkeiten in der organischen Chemie, was sie zum Gegenstand dieser Arbeit macht. Unter den verschiedenen helikal chiralen Polymeren bieten die Polyacetylene den Vorteil, dass sich die Acetylenfunktionalität leicht in hochfunktionalisierte Einheiten einbringen lässt. Darüberhinaus lassen sich Acetylene zu stereoregulären Polymeren mittels eines Rhodium-basierten Katalysatorsystems in einer koordinativen Polymerisation umsetzen. Bei entsprechender Funktionalisierung können helikal chirale Polyacetylene eine besonders große Persistenzlänge und somit Kettensteifigkeit aufweisen (Kapitel 2.2.3).

Der Fokus dieser Arbeit liegt in zwei Anwendungsbereichen helikal chiraler Polyacetylene, zum einen als chiraler Induktor in der enantioselektiven Organokatalyse, zum anderen als lyotrop flüssigkristallines Orientierungsmedium für die Kernresonanzspektroskopie.

In der Anwendung helikal chiraler Polyacetylene als Organokatalysatoren sollte die chirale Information im Wesentlichen durch die Helizität des Rückgrates auf die katalytisch aktiven Seitenketten induziert werden. Dazu sollten zwei Arten von Monomeren entwickelt und synthetisiert werden: katalytisch aktive achirale und katalytisch inaktive chirale Monomere, so dass die Helizität nach dem *sergeant and soldier*-Prinzip auf das Polymer induziert werden könnte. An die Monomere wurden folgende Anforderungen gestellt:

- geringer synthetischer Aufwand
- gute Polymerisierbarkeit
- Bildung stabiler Überstrukturen im Polymer

Abschließend sollte die katalytische Aktivität des Copolymers an einfachen Modellsystemen untersucht werden.

Daneben sollten basierend auf helikal chiralen Polyacetylenen neuartige Orientierungsmedien für die NMR-Spektroskopie entwickelt werden. Bisher sind nur drei Systeme bekannt, die als lyotrop flüssigkristalline Phasen und somit als Orientierungsmedien in organischen Lösungsmitteln in der NMR-Spektroskopie Anwendung finden (Kapitel 2.3.5.1). Das neue Orientierungsmedium sollte idealerweise folgende Eigenschaften erfüllen:

- schwache Orientierung des Analyten
- niedrige kritische Konzentration
- Kompatibilität mit möglichst vielen Lösungsmitteln

- geringes Polymerrestsignal im Spektrum (kurze Relaxationszeiten)
- Homochiralität
- Enantiodifferenzierung

Die Eigenschaften des neuen Orientierungsmediums sollten ausgiebig untersucht werden. Einen besonderen Interessenschwerpunkt bildete in beiden Teilbereichen die strukturelle Charakterisierung der neuen Polymere, anhand von GPC und CD sowie weiterer Verfahren (SANS, Raman, IR, AFM, NMR etc.).

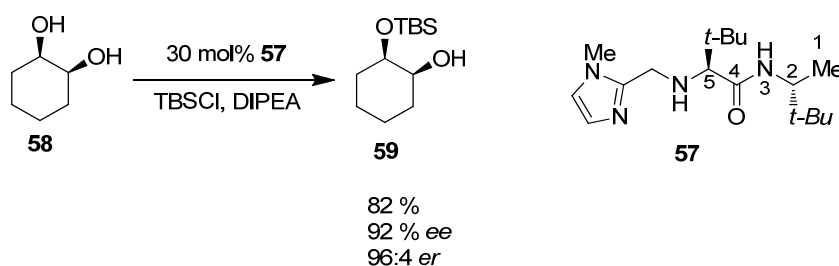
4 Ergebnisse

Zu Beginn der Arbeit wurden zunächst die literaturbekannten Methoden zur Synthese von helikal chiralen Polyacetylenen im Arbeitskreis etabliert. Diese Methoden wurden in einem zweiten Schritt gezielt erweitert, so dass auch entsprechend der Aufgabenstellung funktionalisierte Monomere sowohl zugänglich als auch in der Polymerisation einsetzbar wurden. So wurden verschiedene funktionalisierte Monomere synthetisiert und in Polymerisationsreaktionen eingesetzt. Die erhaltenen Polymere wurden in Hinsicht auf ihre Struktur, Eigenschaften und Funktionalitäten untersucht.

4.1 Arbeiten zu Polyacetylen-basierte helikal chirale Organokatalysatoren

4.1.1 Propargylamid-basierte Monomere mit Imidazol-Funktionalitäten

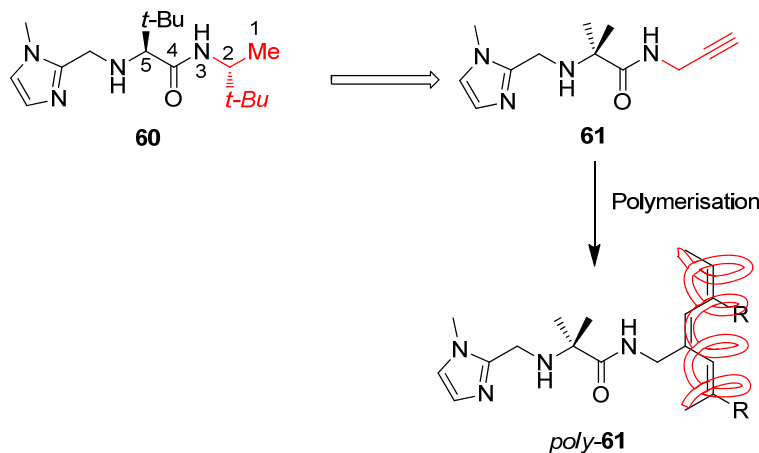
Ein von Snapper *et al.* vorgestelltes Organokatalysesystem **57** zur enantiotopos differenzierenden Silylierung von sekundären Diolen **58** wurde als Katalysesystem für die Verwendung in helikal chiralen Polyacetylenen untersucht (Schema 4-1)^[128].



Schema 4-1: Enantioselective Silylierung des Diols **58** zu **59** mit Katalysator **57** nach Snapper^[128].

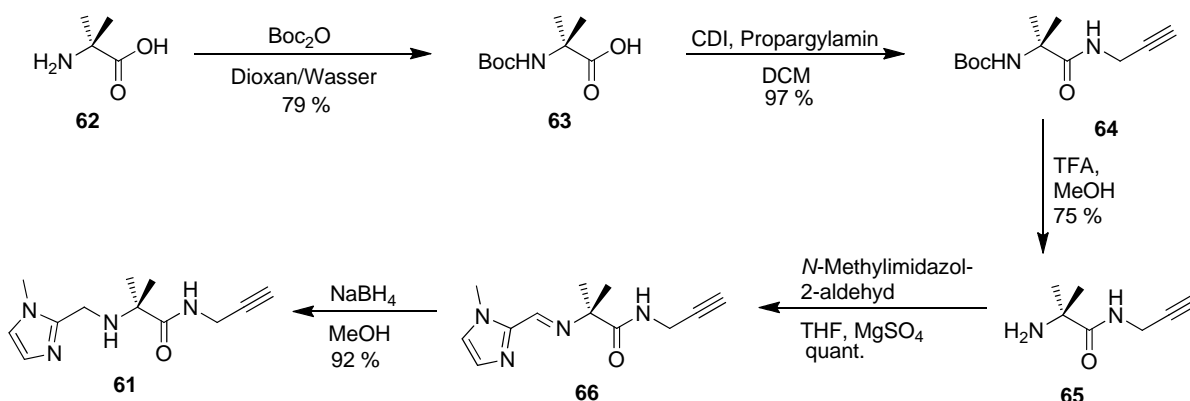
Das System **57** wurde ausgewählt, da Snapper *et al.* zeigen konnten, dass das stereogene Zentrum in der 5-Position einen geringen Einfluss auf die Enantioselectivität des Systems hat und der Großteil der Induktion durch das stereogene Zentrum in 2-Position erfolgt. Das letztere sollte durch die Helix des Polymers ersetzt werden, so dass die Induktion durch die Helix erfolgen könne. Basierend auf den Arbeiten von Tabei *et al.*^[129] wurden in einem ersten Ansatz Propargylamid-basierte Monomere verwendet. Der Vorteil gegenüber den Phenylacetylen-basierten Monomeren lag vor allem in der sehr einfachen Einführung des kommerziell erhältlichen Propargylamins in die Aminosäure. Propargylamide wurden den entsprechenden Estern vorgezogen, da sie durch intramolekulare Wasserstoffbrückenbindungen die helikale Überstruktur stabilisieren können^[130].

Um eventuelle störende Wechselwirkungen (*mismatch*) zu vermeiden, wurde das Stereozentrum an der 5-Position durch eine geminale Dimethylgruppe ersetzt.



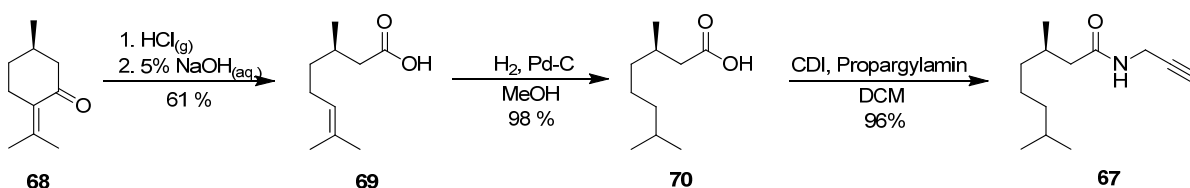
Schema 4-2: Synthesekonzept für ein auf Monomer **61** basierendes helikal chirales Polyacetylen *poly-61*.

Das Monomer **61** (Schema 4-2) wurde in einer fünfstufigen Synthese ausgehend von kommerziell erhältlichem 2,2-Dimethylglycin **62** in einer guten Gesamtausbeute von 53% erhalten (Schema 4-3).



Schema 4-3: Synthese des Monomers **61** ausgehend von kommerziell erhältlichem 2,2-Dimethylglycin **62**.

Die einhändig-helikale Struktur sollte mittels des *sergeant and soldier*-Prinzips erreicht werden. Als *sergeant*-Monomer wurde das literaturbekannte Monomer **67** ausgewählt^[130] (Schema 4-4). Dieses konnte ausgehend von kommerziell erhältlichem (*R*)-Pulegon **68** in einer dreistufigen Synthese mit einer Gesamtausbeute von 57% erhalten werden.



Schema 4-4: Synthese des *sergeant*-Monomers **67**.

Anschließend wurde versucht, das Monomer **61** in einer Rhodium-katalysierten Polymerisation unter Verwendung verschiedener bekannter Katalysatorsysteme^[60] zum entsprechenden Polymer *poly-61* umzusetzen. Da unter verschiedenen Bedingungen die Polymerisation des Monomers **61** nicht möglich war, wurden Test-Polymerisationen mit dem Monomeren **64** und **67** durchgeführt (Tabelle 4-1).

Tabelle 4-1: Reaktionsbedingungen für Polymerisationsversuche der Monomere **61**, **64** und **67**.

Monomer	Lösungs- mittel	Monomer/ Katalysator	Katalysator	Reaktionsdauer	Ausbeute
61	THF	50/1	[Rh(nbd)BPh ₄]	2 h	Kein Polymer
61	THF	50/1	[Rh(nbd)BPh ₄]	10 d	Kein Polymer
61	THF+Et ₃ N	50/1	[(Rh(nbd)Cl) ₂]	10 d	Kein Polymer
61	Chloroform	50/1	[Rh(nbd)BPh ₄]	12 d	Kein Polymer
64	THF	20/1	[Rh(nbd)BPh ₄]	3d	88%, M _N =3766 g/mol PDI=1.25
67	Chloroform	10/1	[Rh(nbd)BPh ₄]	2 h	90%, Multimodale GPC
67	THF	50/1	[Rh(nbd)BPh ₄]	2 h	87%, Multimodale GPC
67	THF	100/1	[Rh(nbd)BPh ₄]	2 h	93%, Multimodale GPC
67	THF+Et ₃ N	1000/1	[(Rh(nbd)Cl) ₂]	2 h	70%, M _N =1.15*10 ⁷ g/mol PDI=1.76

[a] Die Polymerisationen wurden unter Schlenk-Bedingungen durchgeführt, die Reaktionstemperatur betrug bei allen Versuchen 30°C. Die Molmassen wurden per GPC in THF gegen Polystyrol-Standards bestimmt.

Durch die erfolgreichen Polymerisationen von **64** und **67** konnte gezeigt werden, dass die gewählten Polymerisationsbedingungen grundsätzlich für die Polymerisation eines Propargylamid-Monomers geeignet sind.

Bei einem Vergleich der in Tabelle 4-1 aufgeführten Polymerisationssysteme zeigt sich, dass das [Rh(nbd)BPh₄]-System zwar grundsätzlich zur Polymerisation geeignet war, jedoch Polymere erhalten wurden, die in der GPC multimodale Kettenlängenverteilungen aufwiesen. Das [(Rh(nbd)Cl)₂]-System dagegen führte zu einer monomodalen Kettenlängenverteilung und einen hohen Polymerisierungsgrad, weshalb für die weiteren Polymerisationen ausschließlich letzteres verwendet wurde.

Im nächsten Schritt wurde der Einfluss der funktionellen Gruppen im Monomer auf das Polymerisationsverhalten untersucht. Durch die erfolgreiche Polymerisation der Vorstufe **64** konnte gezeigt werden, dass wahrscheinlich die Imidazol-Einheit des Monomers **61** einen negativen Effekt auf die Polymerisation hatte. Zeitgleich zu den Versuchen dieser Arbeit wurde bekannt, dass *N*-Methylimidazol eine Rhodium-katalysierte Polymerisation vollständig unterdrücken kann^[131].

Um den Einfluss der Imidazol-Einheiten von **61** auf die Polymerisation zu überprüfen, wurde mittels NMR-Spektroskopie untersucht, ob es zu einer Komplexbindung zwischen dem Imidazol-Ring und der Rhodium-Spezies kommt. Zu diesem Zweck wurde *N*-Methylimidazol als Modellverbindung mit 20 mol% [(Rh(nbd)Cl)₂] versetzt und davon ein ¹H-NMR-Spektrum aufgenommen (Abbildung 4-1).

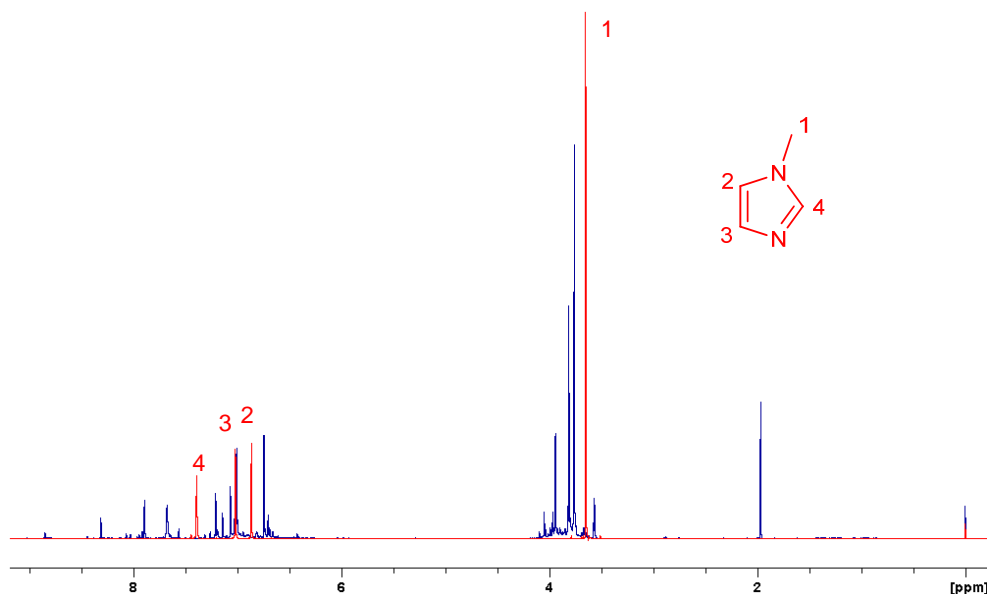


Abbildung 4-1: ¹H-NMR (500 MHz, 300 K, CDCl₃); rot: Spektrum von *N*-Methylimidazol mit der entsprechenden Signalzuordnung; blau: Spektrum von *N*-Methylimidazol nach einer Zugabe von 20 mol% [(Rh(nbd)Cl)₂].

Abbildung 4-1 zeigt das ¹H-NMR-Spektrum von *N*-Methylimidazol alleine (rot) und nach Zugabe von [(Rh(nbd)Cl)₂] (blau). Nach der Zugabe sind die *N*-Methylimidazol-Signale nicht mehr eindeutig zu zuordnen. Um diesen Sachverhalt genauer zu untersuchen, wurden ¹H-¹⁵N-HMBC-Spektren aufgenommen (Abbildung 4-2). Hier zeigen sich Korrelationen der *N*-Methylimidazol-Signale mit denen des Norbornadiens. Die Protonensignale des freien *N*-Methylimidazols sind nicht mehr zu erkennen, dafür können verschiedene ¹⁵N-Signale beobachtet werden, von denen keines der Signale denen des freien *N*-Methylimidazols entspricht.

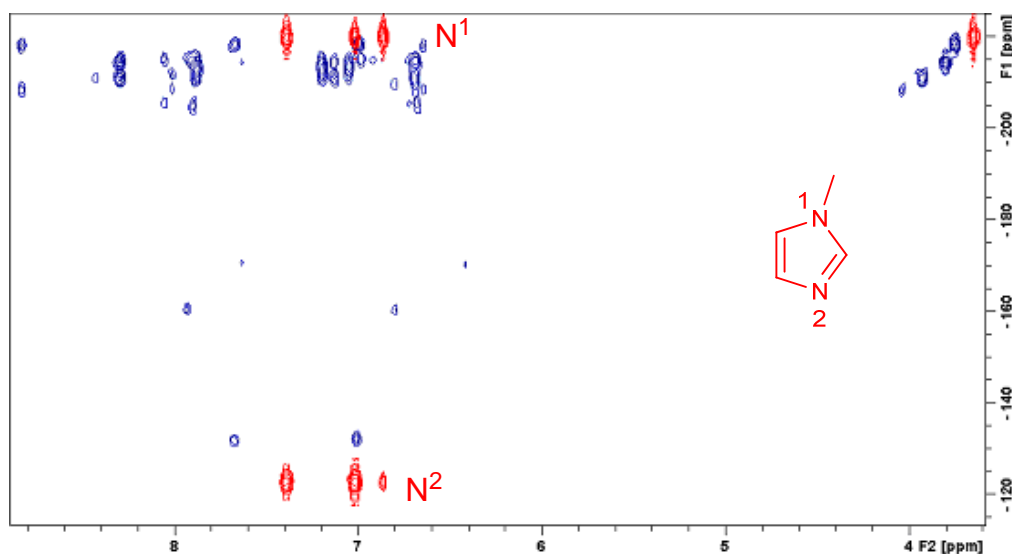


Abbildung 4-2: ^1H - ^{15}N -HMBC-Spektren (500 MHz, 300 K, CDCl_3); rot: das Spektrum von freiem *N*-Methylimidazol; blau: das Spektrum nach einer Zugabe von 20 mol% $[(\text{Rh}(\text{nbd})\text{Cl})_2]$. In Rot ist die Zuordnung der Stickstoffatome für das *N*-Methylimidazol angegeben.

Aus den korrelierten NMR-Spektren lässt sich entnehmen, dass es zwischen den *N*-Methylimidazol und dem Rhodium-Komplex zu Wechselwirkungen kommt. Dabei bildete sich mehr als eine Spezies, worauf die Vielzahl der Signale schließen lässt. Versuche, das Rhodium durch Zink aus den Komplexen zu vertreiben, blieben ohne Erfolg. Diese Ergebnisse zeigen, dass Rhodium-Imidazol Komplexe gebildet wurden, so dass kein Rhodium mehr für die Polymerisation zur Verfügung stand. Somit konnte in Gegenwart von *N*-Methylimidazol-Funktionalitäten keine Rhodium-katalysierte Polymerisation durchgeführt werden.

Als Konsequenz dieser Erkenntnisse wurde nach weiteren möglichen Organokatalysatoren zur Einbindung in ein helikal chirales Polyacetylen gesucht.

4.1.2 Propargylamid basierte Monomere mit Thioharnstoff-Funktionalitäten

Unter den bekannten Organokatalysatoren (Kapitel 1.2) zeichnet sich der als Brønstedsäure agierende von Schreiner *et al.* vorgestellte Thioharnstoff **11** durch seine hohe funktionelle Bandbreite und leichten synthetischen Zugang aus^[24, 132].

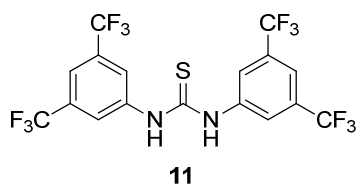
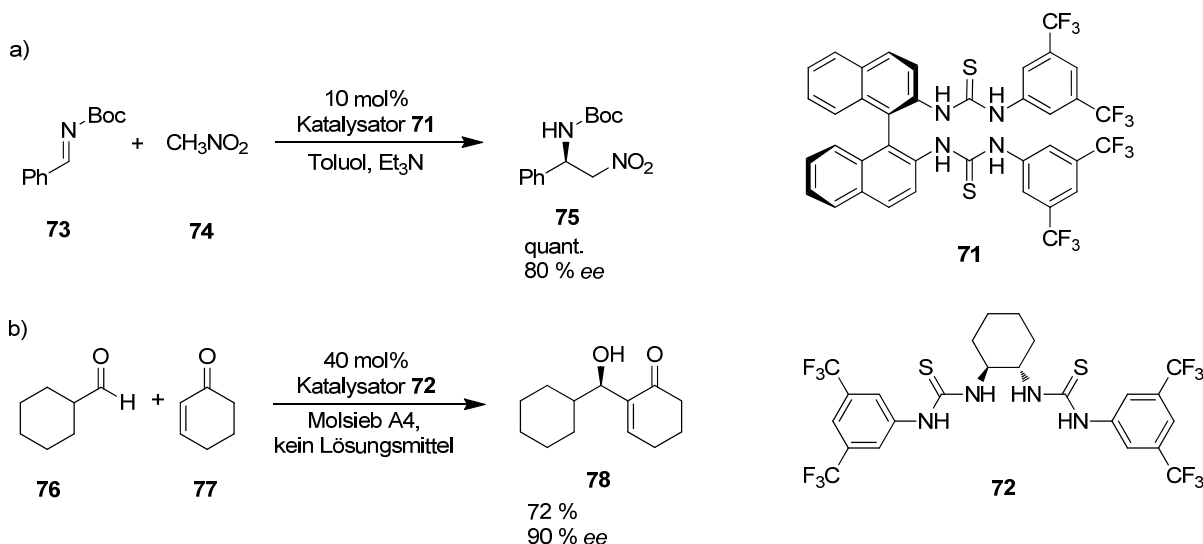


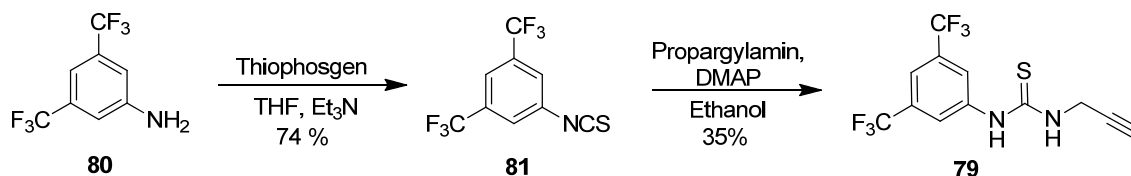
Abbildung 4-3: Von Schreiner *et al.* vorgestellter planarer Thioharnstoff-Organokatalysator **11**^[132a].

Für die angestrebte Verwendung als Katalysator in einem helikalen Polymer besitzt das Thioharnstoff-System durch seine Planarität und damit verbundene Achiralität einen großen Vorteil. So kann die gewünschte Chiralität allein durch die Helix induziert werden und weitere chirale Wechselwirkungen ausgeschlossen werden. Sowohl Wulff *et al.*^[133] als auch Nagasawa *et al.*^[134] zeigten, dass über ein chirales Element verbundene Bis-Thioharnstoffe **71**^[133] und **72**^[134] sich als Katalysatoren für asymmetrische Reaktionen eignen (Schema 4-5).



Schema 4-5: Bis-Thioharnstoff-katalysierte Reaktionen; a) Aza-Henry-Reaktion, katalysiert durch einen Binaphthyl-basierten Bis-Thioharnstoff-Katalysator **71** nach Wulff^[133]; b) Morita-Baylis-Hillmann-Reaktion, katalysiert durch einen 1,2-Diaminocyclohexan-basierten Bis-Thioharnstoff-Katalysator **72** nach Nagasawa^[134].

Um ein Thioharnstoff-funktionalisiertes Monomer zu erhalten, welches sich als *soldier* in ein helikal chirales Copolymer einfügen lässt, wurde das Thioharnstoff-Monomer **79** entwickelt. Dieses Monomer sollte in einem helikal chiralen Polymer eine ähnliche Induktion erfahren, wie es in den Katalysatoren **71** und **72** der Fall ist. Das Monomer **79** wurde ausgehend vom kommerziell erhältlichen 1,3-Bis(trifluormethyl)anilin **80** entsprechend Schema 4-6 synthetisiert.



Schema 4-6: Synthese des Thioharnstoff-Monomers **79**.

Das Monomer **79** konnte jedoch nur in geringen Mengen isoliert werden, und auch diese kleinen Mengen zersetzten sich unter Schlenkbedingungen bei -18°C innerhalb kürzester

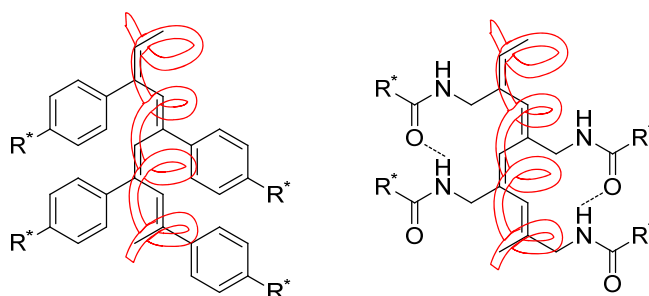
Zeit. Somit war es nicht möglich, **79** direkt in einer Polymerisationsreaktion einzusetzen, zudem es sich unter den Polymerisationsbedingungen sehr schnell zersetzte.

Die meisten bekannten Thioharnstoff-Katalysatoren basieren auf einem *N,N'*-Biaryl-Substitutionsmuster. Daher wurde als Folge der Ergebnisse der Versuche am Propargylamid-System untersucht, ob ein entsprechendes Monomer mit einer Phenylacetylen- anstatt einer Propargylamid-Funktion für die angestrebte Verwendung als polymerer Katalysator besser geeignet sei.

4.1.3 Phenylacetylen-basierte Monomere mit Thioharnstoff-Funktionalitäten

Die Verwendung eines Phenylacetylen-basierten Monomers hat gegenüber den Propargyl-basierten Monomeren sowohl Vor- als auch Nachteile.

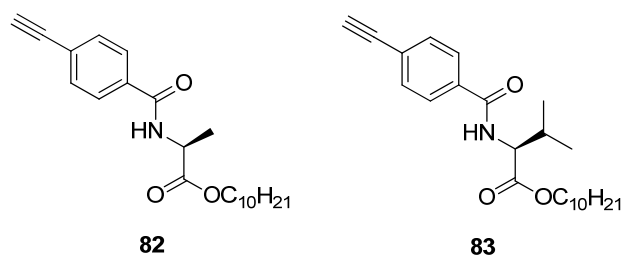
Zu den Nachteilen zählt, dass es im Gegensatz zu den intramolekularen Wasserstoffbrückenbindungen der Propargylamide zwischen den Phenylacetylen-Monomeren nur schwache π - π -Wechselwirkungen zur Stabilisierung der helikalen Überstruktur gibt (Schema 4-7). Dieses kann durch die Wahl eines entsprechend funktionalisierten Substituenten, z. B. einer Aminosäure, nachträglich korrigiert werden. Auch ist der Abstand zwischen den funktionellen Seitenketten und dem helikal-chiralen Rückgrat größer als bei den Propargylamiden und somit das reaktive Zentrum weiter entfernt von der stereochemischen Information. Allerdings ist der verknüpfende aromatische Ring erheblich rigider als die Propargyl-Einheit, so dass dieser Nachteil möglicherweise nicht so schwer wiegt. Ein großer Vorteil der Phenylacetylene gegenüber den Propargylamiden ist ihre höhere Reaktivität in der Polymerisation, wodurch sich die Reaktionszeiten erheblich verkürzen lassen.



Schema 4-7: Struktureller Vergleich von helikal chiralen Phenylacetylenen (links) und Propargylacetylenen (rechts).

Um auch bei der Verwendung eines Phenylacetylen-basierten Monomers ein *sergeant-soldier*-Polymer zu erhalten, musste zunächst ein *sergeant*-Monomer synthetisiert werden. Es wurden zwei verschiedene chirale Monomere in Anlehnung an Literaturvorschriften

synthetisiert, zum einen der literaturbekannte 4-Ethynylbenzoyl-*L*-Alanin-decanolester **82**, zum anderen der literaturunbekannte analoge 4-Ethynylbenzoyl-*L*-Valin-decanolester **83**. Diese Monomere wurden ausgewählt, da unter allen bekannten helikal chiralen Polyphenylacetylenen das Monomer **82** aufgrund seiner intramolekularen Wasserstoffbrücken die höchste bekannte Persistenzlänge aufwies (Schema 4-8)^[67, 135]. Die Eigenschaften und die Synthese von **83** werden in Kapitel 2.3 ausführlich beschrieben.



Schema 4-8: Verwendete chirale *sergeant*-Monomere **82** und **83**.

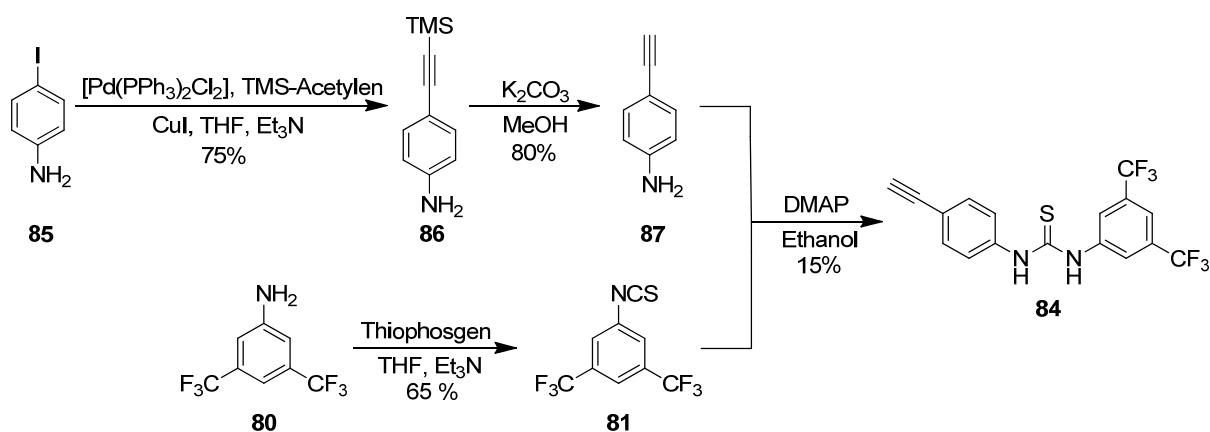
Es zeigte sich, dass **82** und **83** wie erwartet im Vergleich mit dem Propargylamid **67** erheblich reaktiver waren (Tabelle 4-2). Die Monomere **82** und **83** verhielten sich in der Polymerisationsreaktion gleich.

Tabelle 4-2: Reaktionsbedingungen für Polymerisationsversuche mit den Monomeren **82** und **67**. Die Polymerisationen wurden unter Schlenk-Bedingungen durchgeführt, die Ölbadtemperatur betrug bei allen Versuchen 30°C. Die Polymergrößen wurden per GPC in THF gegen Polystyrol-Standards bestimmt.

Monomer	Lösungs- mittel	Monomer/ Katalysator	Katalysator	Reaktionsdauer	Ausbeute
82	THF+Et ₃ N	1000/1	[(Rh(nbd)Cl) ₂]	5 min	90% M _N =6.96*10 ⁶ g/mol PDI=5.01
67	THF+Et ₃ N	1000/1	[(Rh(nbd)Cl) ₂]	2 h	70%, M _N =1.15*10 ⁷ g/mol PDI=1.76

Eine starke Wärmeentwicklung während der Polymerisation erklärt den verhältnismäßig schlechten PDI für *poly-82* angegeben in Tabelle 4-2. Somit konnte jedoch gezeigt werden, dass sich Phenylacetylene unter den gewählten Bedingungen prinzipiell gut polymerisieren lassen.

Ähnlich dem Ansatz für das Thioharnstoff-Monomer **79** wurde als achirales *soldier*-Monomer das Phenylacetylen-Monomer **84** ausgehend vom kommerziell erhältlichen 1,3-Bis(trifluormethyl)anilin **80** und 4-Iodanilin **85** synthetisiert (Schema 4-9).



Schema 4-9: Synthese des *soldier*-Monomers **84**.

Das Monomer **84** konnte nur in geringen Mengen isoliert werden, und auch diese kleinen Mengen zersetzten sich ähnlich **79** unter Schlenkbedingungen bei -18°C innerhalb kurzer Zeit. Monomer **84** konnte ebenfalls nicht unter den genannten Bedingungen polymerisiert werden, da es sich als nicht ausreichend stabil erwies. Deshalb wurde nach weiteren möglichen Strukturen gesucht.

Yue *et al.* zeigten, dass 1-[3,5-Bis(trifluormethyl)phenyl]-3-(2-pyridyl)thioharnstoff **88** eine stabile kristalline Verbindung ist, die im Festkörper einen sechsgliedrigen Ring durch intramolekulare Wasserstoffbrückenbindung zwischen dem Pyridin-Ring und einem benachbarten Proton der Thioharnstofffunktionalität ausbildet (Abbildung 4-4). Die Wasserstoffatome des Thioharnstoffs zeigen so in entgegengesetzte Richtungen^[27].

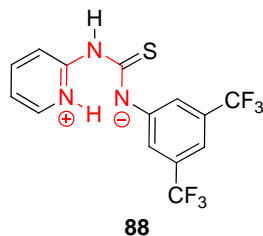
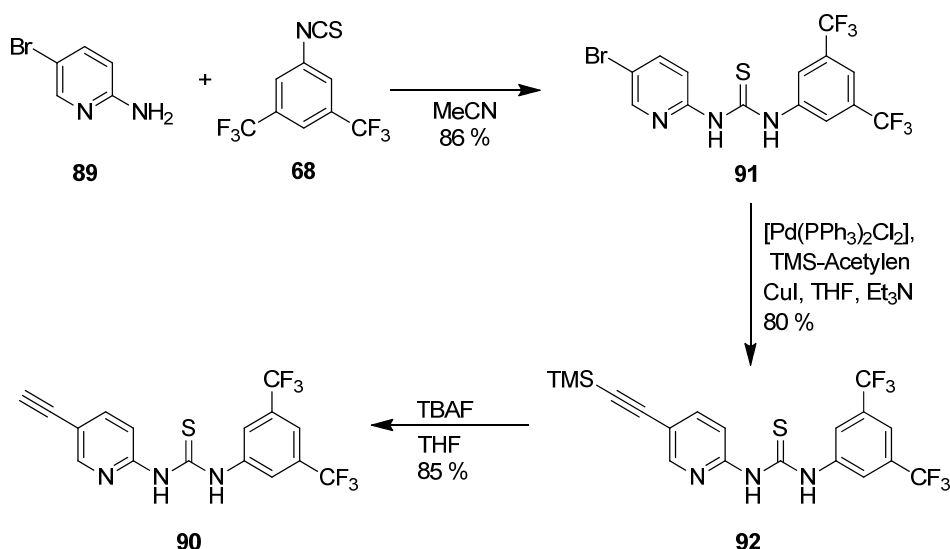


Abbildung 4-4: Pyridin-substituierter Thioharnstoff-Katalysator **88** mit angedeuteter zwitterionischer Struktur.

Dieser Ring trägt wahrscheinlich erheblich zur Stabilisierung des Systems bei. Coelho *et al.* konnten zeigen, dass **88** dennoch ein guter Katalysator für Morita-Baylis-Hilman-Reaktionen ist^[136]. Dabei ergaben massenspektroskopische Untersuchungen, dass die Pyridin-Funktionalität keinen Einfluss auf die reaktiven Zwischenstufen hat.

Dementsprechend wurde ausgehend von kommerziell erhältlichem 2-Amino-5-brompyridin **89** durch Umsetzung mit 1-Isothiocyanato-3,5-bistrifluormethylbenzol **81** die Zielverbindung 1-(3,5-Bis(trifluormethyl)phenyl)-3-(5-ethinylpyridin)-2-thioharnstoff **90** in guten Ausbeuten und mit hoher Reinheit erhalten (Schema 4-10).



Schema 4-10: Synthese des Monomers **90**.

Die Auswertung der NMR-Spektren von **90** legen nahe, dass in Lösung ebenfalls der in der Kristallstruktur von **88** gefundene zwitterionische Ring vorliegt. So zeigt der Vergleich der

^{13}C -NMR Spektren des von Schreiner *et al.* vorgestellten Biphenylthioharnstoffs **11** mit Spektren von **90**, dass es für den quartären Thioharnstoff-Kohlenstoff zu einer Hochfeldverschiebung von 182.2 ppm bei **11**^[137] zu 151.9 ppm bei **90** kommt. Dieser Unterschied von 30 ppm kann durch die negative Ladung an einem der benachbarten Stickstoffatome und damit verbundene Schirmung des Thiocarbonyl-Kohlenstoffs erklärt werden.

Anschließend wurde untersucht, ob sich das Monomer **90** zur Polymerisation eignet. Dabei zeigte sich, dass es sich zwar in guten Ausbeuten von 84 % polymerisieren ließ, aber das erhaltene Polymer *poly-90* erwies sich als unlöslich in allen zur Verfügung stehenden Lösungsmitteln. Daher wurde ein Raman-Spektrum vom Festkörper aufgenommen. Im Vergleich mit dem entsprechenden Monomerspektrum konnte das Verschwinden der Acetylen-Bande bei 2100 cm^{-1} und das Entstehen einer für *cis-transoidale* Polyacetylene charakteristischen Bande bei 1600 cm^{-1} beobachtet werden.

Um die Löslichkeit zu verbessern, wurde ein Copolymer mit dem Monomer **83** (Schema 4-8) angestrebt. Durch die Decyl-Seitenketten von **83** sollte die Löslichkeit erheblich verbessert werden. Auf das Monomer **83** wird im Kapitel 4.2.1 näher eingegangen. Die verschiedenen Polymerisationsversuche sind in Tabelle 4-3 aufgeführt.

Tabelle 4-3: Reaktionsbedingungen für Copolymerisationsversuche der Monomere **83** und **90**. Die Polymerisationen wurden unter Schlenkbedingungen durchgeführt, die Ölbadtemperatur betrug bei allen Versuchen 30°C . Die Polymergrößen wurden per GPC in THF gegen Polystyrol-Standards bestimmt.

83/90	Monomer/ Katalysator	Katalysator	Reaktionsdauer	Ausbeute
0/1	1000/1	$[(\text{Rh}(\text{nbd})\text{Cl})_2]$	15 min	84 % unlöslich
5/1	1000/1	$[(\text{Rh}(\text{nbd})\text{Cl})_2]$	15 min	80 % unlöslich
87/1	1000/1	$[(\text{Rh}(\text{nbd})\text{Cl})_2]$	15 min	93%, >1.2*10 ⁶ [g/mol], breite Verteilung

Bei den Versuchen stellte sich heraus, dass ein Copolymer mit einem Verhältnis von **83** zu **90** von 5 zu 1 ebenfalls in allen zur Verfügung stehenden Lösungsmitteln unlöslich war. Bei einer Erhöhung des Verhältnisses auf 87 zu 1 dagegen konnte ein gut lösliches Polymer erhalten werden. Mittels ^{19}F -NMR wurde bestätigt, dass das Monomer **90** auch tatsächlich in

dem Polymer *poly-83-co-90* enthalten war. Das ^{19}F -Signal bei ca. -63 ppm entspricht der Trifluormethylgruppe der Verbindung **90** (Abbildung 4-5). Die relativ geringe Signalintensität ist zum einen durch das Verhältnis der Monomere von **87** zu **1** bedingt, zum anderen durch die allgemeine Signalverbreiterung aufgrund schneller Relaxation (T_2 -Relaxation) wie es für Polymere typisch ist. Die große Anzahl von Signalen und damit Breite des gefundenen Peaks für die CF_3 -Gruppe ist wiederum durch die leicht unterschiedliche Umgebung der einzelnen CF_3 -Gruppen innerhalb des helikalen Polymers bedingt.

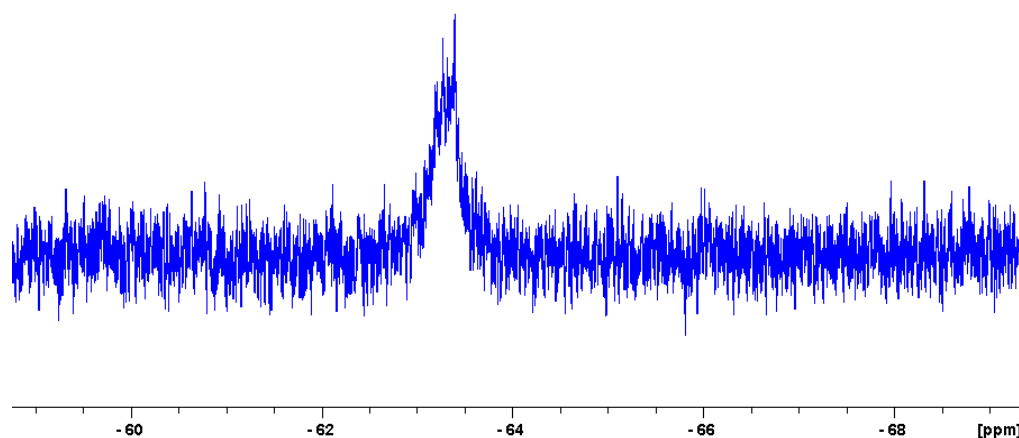


Abbildung 4-5: ^{19}F - ^1H -NMR Spektrum (376 MHz, 298 K, DMSO [D_6]) von *poly-83-co-90*.

Des Weiteren konnte anhand eines CD-Spektrums gezeigt werden, dass das *poly-83-co-90* eine helikal-chirale Überstruktur aufweist, die auch bei erhöhter Temperatur noch stabil ist (Abbildung 4-6).

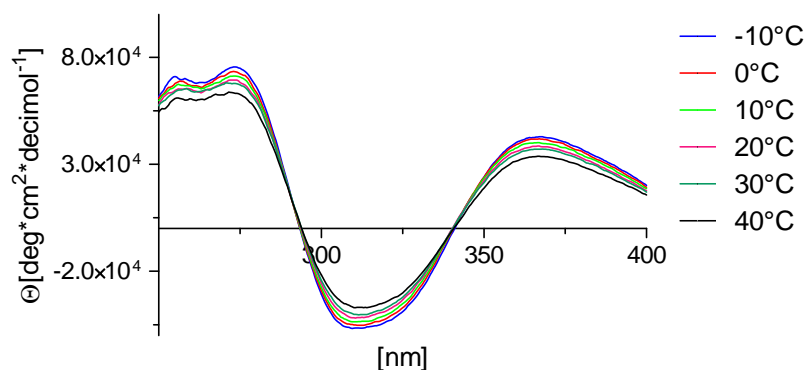
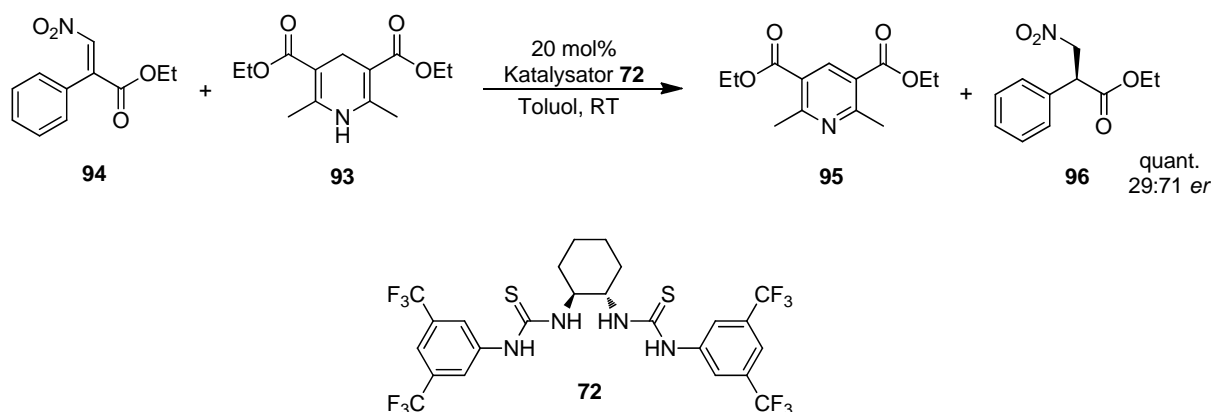


Abbildung 4-6: CD-Spektren von *poly-83-co-90* bei unterschiedlichen Temperaturen in Chloroform.

Damit stand mit dem *poly-83-co-90* erstmals ein Thioharnstoff-funktionalisiertes Polyacetylen mit helikal chiraler Überstruktur zur Verfügung.

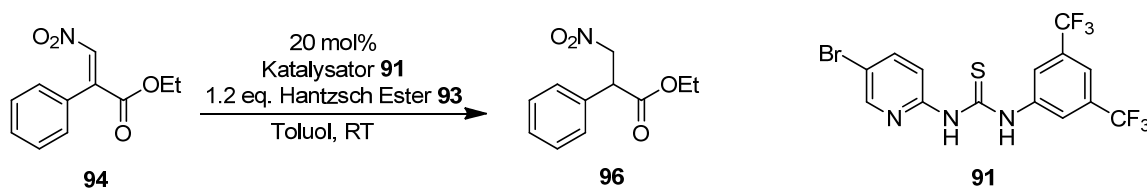
4.1.4 Untersuchung der katalytischen Eigenschaften des Monomers 90

Die von Fernando *et al.* beschriebene Morita-Baylis-Hillman Reaktion eignete sich aufgrund der lösungsmittelfreien Bedingungen nicht als Test-Katalyse^[136]. Als Alternative kam die von List *et al.* beschriebene Thioharnstoff-katalysierte asymmetrische Transferhydrierung in Frage, welche auf Arbeiten von Schreiner *et al.* zurück geht^[138] (Schema 4-11) und von Brønstedt-Säuren aller Art katalysiert wird. In dieser Reaktion wird 2,6-Dimethyl-1,4-dihydropyridin-3,5-diethylester **93**, der sogenannte Hantzsch-Ester, als Hydrid-Quelle eingesetzt.



Schema 4-11: Asymmetrische Transferhydrierung von 3-Nitro-2-phenylacrylsäureethylester **94** zu 3-Nitro-2-phenylpropansäureethylester **96** nach List *et al.* mit dem Thioharnstoff-Katalysator **72**^[138a].

Um diese Reaktion durchzuführen, mussten zunächst sowohl der Hantzsch-Ester **93** als auch das Ethyl-3-nitro-2-phenylacrylat **94** entsprechend einer Literaturvorschrift synthetisiert werden^[37a, 138a]. Anschließend wurde untersucht, ob sich das Monomer **90** trotz seiner stabilisierenden Pyridin-Funktionalität ebenfalls für die beschriebene Transferhydrierung eignete.

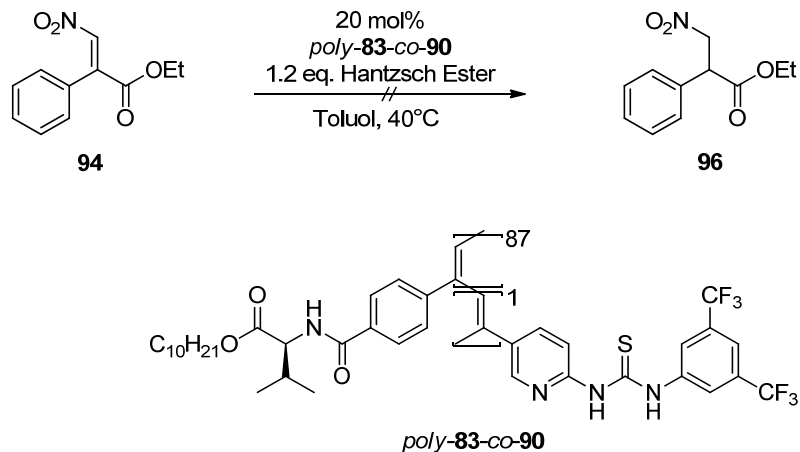


Schema 4-12: Transferhydrierung von **94** zu **96** unter der Verwendung von Hantzsch-Ester **93** als Hydrid-Quelle und des Monomers **91** als Katalysator.

Die Reaktion verlief mit einer ausgezeichneten Ausbeute von 89% schon bei Raumtemperatur innerhalb von 3 Tagen. Somit konnte gezeigt werden, dass sich **91** trotz der stabilisierenden intramolekularen Bindungen für die Katalyse der Transferhydrierung gut eignet.

4.1.5 Untersuchung der katalytischen Eigenschaften von *poly-83-co-90*

Nachdem bewiesen war, dass sich das Monomer **91** sich als Katalysator für die Transferhydrierung eignete, wurde versucht, mit dem Copolymer *poly-83-co-90* die Reaktion zu katalysieren.



Schema 4-13: Transferhydrierung von **94** unter der Verwendung von Hantzsch-Ester als Hydrid-Quelle und das Copolymer *poly-83-co-90* als Katalysator.

Die Reaktion wurde bei verschiedenen Temperaturen und Reaktionszeiten durchgeführt. Es konnte jedoch auch nach 4 Wochen kein Umsatz festgestellt werden. Für dieses Verhalten gibt es zwei mögliche Erklärungen. Zum einen könnte aufgrund der langen Decyl-Seitenketten der Zugang zu den katalytisch aktiven Zentren versperrt sein, zum anderen wäre es auch möglich, dass die effektive Konzentration an katalytisch aktiven Zentren mit 0.2 mol% zu gering ist.

Im Rahmen dieser Arbeit konnte kein katalytisch aktives, helikal chirales Polyacetylen erhalten werden.

4.2 Charakterisierung des neuartigen helikal chiralen Polyacetylens *poly-83*

Paralell zu den Arbeiten an katalytisch aktiven, helikal chiralen Polyacetylenen wurde ein neues, auf Valin basierendes helikal chirales Polymer entwickelt. Durch die Verwendung der sterisch anspruchsvolleren Valin-Funktionalität sollte gegenüber dem schon bekannten Alanin-Monomer **82** sowohl eine größere chirale Induktion in der Helix sowie eine verbesserte konfigurable Stabilität erreicht werden (Abbildung 4-7).

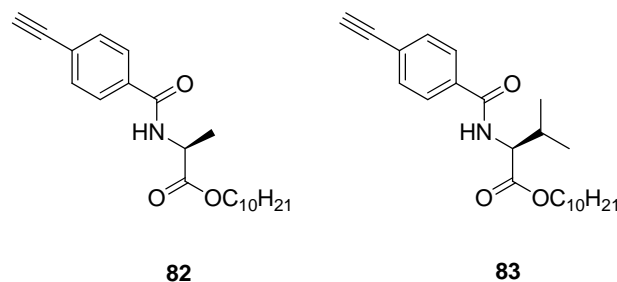
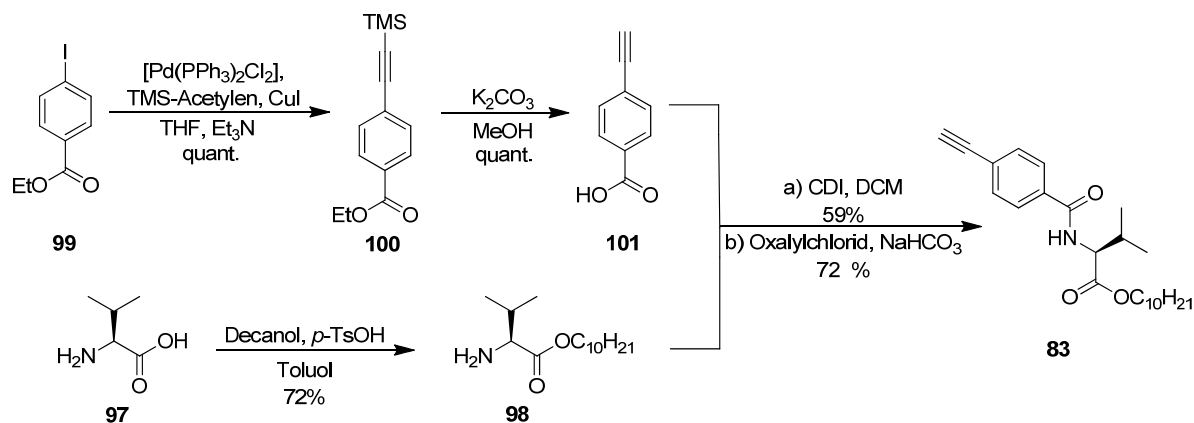


Abbildung 4-7: Struktur des literaturbekannten Monomers **82** und des neuen Monomers **83**.

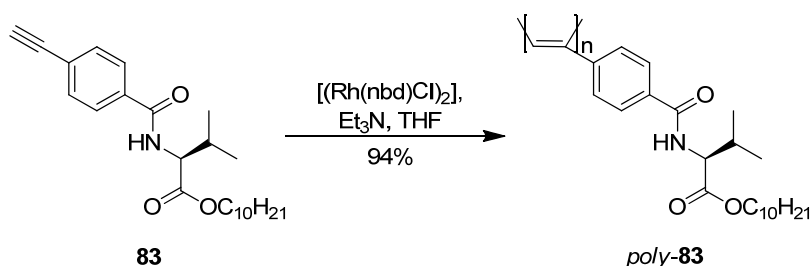
4.2.1 Synthese und Polymerisation des Monomers **83**

Die Synthese des Valin-basierten Monomers **83** wurde in Anlehnung an die Synthese des Alanin-basierten Monomers **82** durchgeführt (Schema 4-14). Zunächst wurde *L*-Valin **97** mit Decanol in einer Veresterung nach Fischer^[139] zu **98** in guten Ausbeuten umgesetzt. Die Phenylacetylenkomponente 4-Ethynylbenzoesäure **101** konnte in zwei Stufen aus dem kommerziell erhältlichen 4-Iodbenzoesäureethylester **99** in quantitativer Ausbeute erhalten werden. Zur Bildung der Amidbindung zwischen **101** und **98** wurden zwei unterschiedliche Synthesewege verfolgt. Zum einen erfolgte die Amidbildung mit dem Peptidkuppplungsreagenz CDI, zum anderen wurde gemäß der Schotten-Baumann-Methode verfahren. Die CDI-Methode verlief zwar mit geringerer Ausbeute, jedoch war die Aufreinigung und die Reaktionsführung einfacher. Bedingt durch den relativ hohen Preis des CDIs ist diese Methode nur für kleinere Ansätze geeignet (< 20 g). Bei der Schotten-Baumann-Methode wiederum musste die Benzoesäure **101** in das entsprechende Säurechlorid überführt werden, bevor es in der Reaktion eingesetzt werden konnte. Trotz der vorgelagerten Reaktion und einer etwas aufwendigeren Aufreinigung ist die Schotten-Baumann-Methode für größere Ansätze (> 20 g Monomer) interessant.



Schema 4-14: Synthese des *L*-Valin-basierten Monomers **83**.

Mit der in Kapitel 4.1.1 vorgestellten Polymerisationsmethode konnte das Monomer **83** in sehr guten Ausbeuten von 94 % in das gewünschte Polymer *poly-83* überführt werden (Schema 4-15). Das Monomer wurde dabei im Verhältnis 1000 zu 1 zum Katalysator eingesetzt.



Schema 4-15: Polymerisation von **83** zu *poly-83*.

Ein großes Problem bei der Polymerisation stellte die Wärmeentwicklung dar. Die besten Ergebnisse in der Polymerisation wurden bei hohen Monomerkonzentrationen (~1 g pro 1 mL Lösungsmittel) erhalten. Allerdings wurde unter diesen Bedingungen bei größeren Ansätzen (>3 g) die Polymerisationslösung sehr schnell hochviskos, so dass die Reaktionswärme nicht mehr ausreichend schnell abgeführt werden konnte, mit der Folge, dass das Lösungsmittel zu sieden begann. Um dieses Problem zu lösen, wurde versucht, die Polymerisation als Emulsionspolymerisation durchzuführen. In Anlehnung an die publizierte Methode von Deng und Yang^[140] wurde Natrium-Dodecylsulfat (SDS) als Emulgator verwendet. Mittels Emulsionspolymerisation gelang es, die Reaktionstemperatur der Polymerisation konstant zu halten. Nach Abschluss der Reaktion konnte kein Monomer mehr nachgewiesen werden. Die Entfernung des SDS aus dem erhaltenen Polymer erwies sich jedoch als äußerst schwierig, so dass dieser Ansatz vorerst nicht weiter verfolgt wurde. Die Polymerisation von **83** ist somit nur im kleineren Maßstab mit ca. 2 g Monomer möglich.

4.2.2 Bestimmung der Struktur des helikal chiralen Polymers *poly-83*

Für die weitere Anwendung wurde das Polymer *poly-83* mit unterschiedlichen Analytik-Methoden untersucht, mit dem Ziel ein klares Bild von dessen Struktur und Eigenschaften zu erhalten.

4.2.2.1 ^1H -NMR Untersuchungen

Um zu überprüfen, ob das erhaltene Polymer *poly-83* eine einheitliche Konformation im Rückgrat besitzt, wurde, wie in entsprechender Literatur üblich, ein ^1H -NMR aufgenommen^[64]. Bei Polyphenylacetylenen lässt sich aus dem Verhältnis zwischen den *cis*-olefinischen Protonen, welche charakteristisch bei 5.81 ppm zu finden sind, und den aromatischen Protonen der *cis-transoidale* Anteil im Rückgrat bestimmen. Allerdings konnte im Falle des *poly-83* aufgrund der großen Kettenlänge und damit verbundenen großen Signalbreiten im ^1H -NMR-Spektrum keine klare Zuordnung und damit Aussage über die Konformation des Rückgrates erhalten werden (Abbildung 4-8).

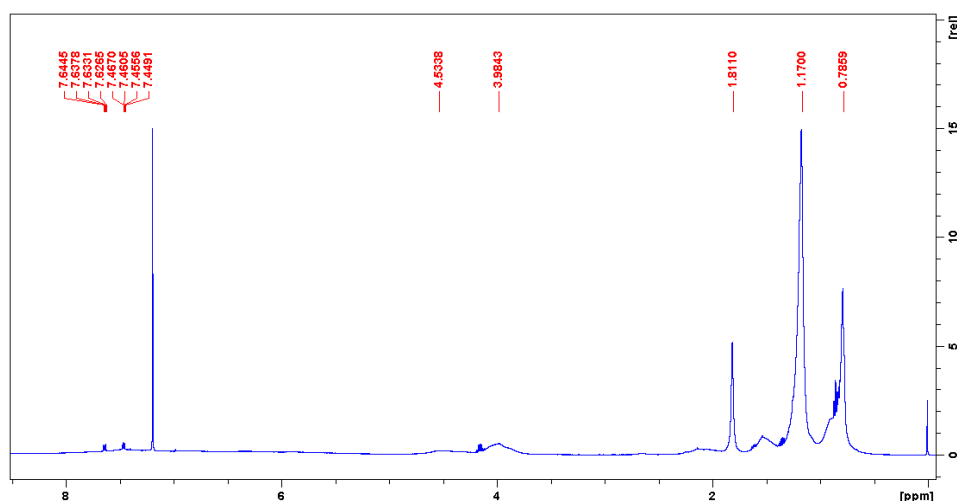


Abbildung 4-8: ^1H -NMR von *poly-83* in Chloroform-d_1 .

4.2.2.2 Schwingungsspektroskopische Untersuchungen (Raman und IR)

Alternativ kann die Konformation des Rückgrates mittels Raman-Spektroskopie untersucht werden. Beim Vergleich der Spektren des Monomers **83** und des Polymers *poly-83* fällt zuerst die polymertypische Verbreiterung der Signale auf (Abbildung 4-9). Die charakteristische Acetylenbande bei 2112 cm^{-1} im Monomerspektrum verschwindet im Polymerspektrum vollständig. Dagegen beobachtet man im Letzteren Banden bei 1600 cm^{-1} , 1340 cm^{-1} und 877 cm^{-1} , welche charakteristisch für eine *cis-transoidale* Konformation sind^[141]. Eine starke Bande bei 1475 cm^{-1} , die typischerweise auf eine starke Konjugation des Rückgrates und damit auf eine *trans-transoidale* Konformation hindeuten würde, fehlt dagegen^[141-142]. Die

Bande bei 1236 cm^{-1} ist nicht eindeutig einer Konformation zuzuordnen, deutet aber daraufhin, dass es sich nicht ausschließlich um ein *cis-transoidales* Rückgrat handelt. Dennoch belegt das Raman-Spektrum, dass das Polymer *poly-84* ein Rückgrat mit einem sehr hohen *cis-transoidalen* Anteil besitzt.

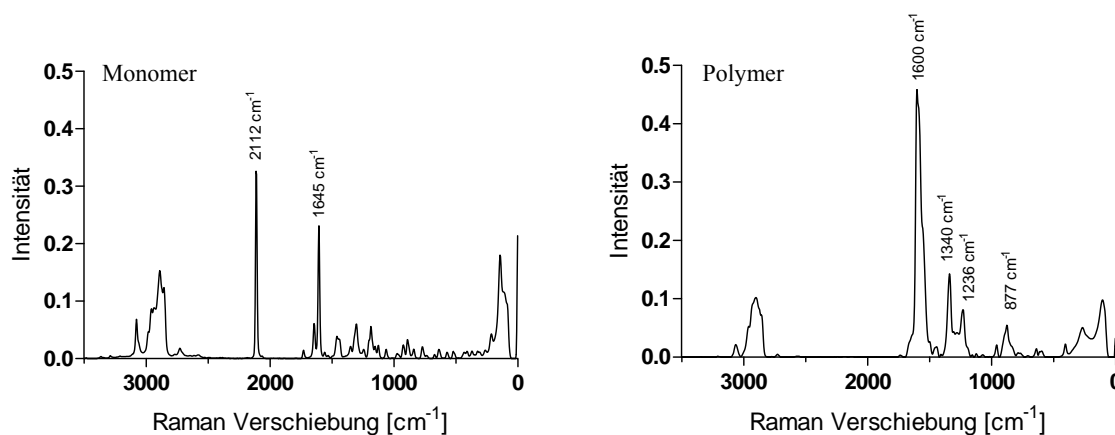


Abbildung 4-9: Raman-Spektrum von **83** (links) und von *poly-83*(rechts).

Bei weiteren Untersuchungen per Infrarot-Spektroskopie konnte aufgrund der hohen Absorption des Polymers kein vollständiges Spektrum des Polymers erhalten werden. Beim Vergleich der Monomer- und der Polymer-Spektren sieht man deutlich das Verschwinden der Acetylenbanden bei 3310 cm^{-1} und 3287 cm^{-1} . Dafür entstanden Alkenbanden bei 3027 cm^{-1} und 2921 cm^{-1} . Bei der Bande bei 2450 cm^{-1} im Polymerspektrum handelt es sich um ein Messartefakt. Auch im IR-Spektrum kann die Entstehung des Polymers beobachtet werden. Leider war es aufgrund der mäßigen Spektrenqualität nicht möglich, weitere Informationen zu erhalten.

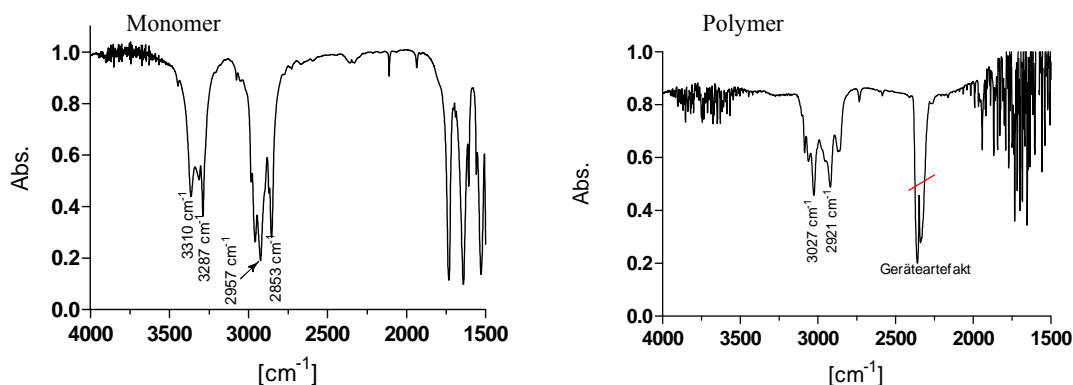


Abbildung 4-10: Ausschnitte aus den IR-Spektren des Monomers **83** in KBr (links) und *poly-83* in Toluol (rechts).

Durch die Untersuchungen mit Raman- und Infrarot-Spektroskopie konnte der erhoffte hohe Anteil an *cis-transoidaler* Konformation des Rückgrates bestätigt werden.

4.2.2.3 Chromatographische Untersuchungen

Aufgrund des Monomer/Initiator-Verhältnisses von 1000 zu 1 wurde ein Polymer mit einer Molmasse von 385000 g/mol erwartet. Zunächst wurde versucht, die Kettenlänge von *poly-83* mittels Gelpermeationschromatographie (GPC) zu bestimmen. Dabei zeigten die Eluationsdiagramme des *poly-83*, je nachdem ob sie in Tetrahydrofuran oder Dichlormethan gemessen worden sind, große Unterschiede (Abbildung 4-11).

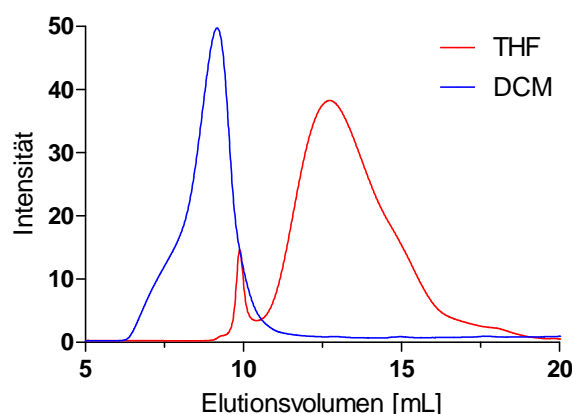


Abbildung 4-11: Vergleich der GPC-Eluationsdiagramme von *poly-83* (Beispiel NM 325) in DCM und in THF.

Beim Vergleich der beiden Kurven fällt die Verschiebung der Maxima von 9.15 mL in Dichlormethan auf 12.73 mL in Tetrahydrofuran auf. Damit liegt das Maximum in Dichlormethan außerhalb des kalibrierten Bereichs. Somit hat *poly-83* ein größeres hydrodynamisches Volumen als Polystyrol mit einer Molmasse von 1.200.000 g/mol. Dagegen scheint das aus derselben Charge entnommene Polymer in THF ein völlig anderes hydrodynamisches Volumen zu besitzen, welches Polystyrol einer Größe von etwa 100.000 g/mol entspricht. Nicht nur das hydrodynamische Volumen sondern auch die Größenverteilung variiert stark mit dem Lösungsmittel. So ergibt sich für Tetrahydrofuran ein PDI von fast 7 während in Dichlormethan 1.6 erreicht wird. Für das Auftreten eines kleinen Signals in Tetrahydrofuran bei ca. 10 mL, gibt es zwei mögliche Erklärungen: Zum einen das Vorliegen einer bimodalen Verteilung, zum anderen Aggregatbildung der Einzelstränge.

Um dieses Verhalten näher zu untersuchen, wurden weitere Polymere mit unterschiedlichem Monomer/Initiator-Verhältnis polymerisiert und mittels GPC untersucht. Der Vergleich der verschiedenen Eluationsdiagramme ergab, dass die aus dem Vergleich mit dem

Polystyrol-Standard erhaltenen Kettenlängen unabhängig vom Monomer/Initiator-Verhältnis sind (Tabelle 4-4).

Diese Beobachtung, zusammen mit den im Kapitel 4.2.4 näher beschriebenen Eigenschaften von *poly-83* flüssigkristalline Phasen zu bilden, legen den Verdacht nahe, dass in der GPC von *poly-83* nicht einzelne Polymerstränge, sondern Aggregate von mehreren Ketten betrachtet werden.

Polymer	[M]/[I] ^a	M _n [g/mol]	M _w [g/mol]	M _p [g/mol]	PDI
NM-378	1:50	8.25*10 ⁵	1.76*10 ⁶	2.24*10 ⁶	2.12
NM-377	1:100	7.12*10 ⁵	1.85*10 ⁶	2.18*10 ⁶	2.59
NM-376	1:500	3.68*10 ⁵	1.80*10 ⁶	2.16*10 ⁶	4.89

Tabelle 4-4: Ergebnisse der GPC-Analytik in Tetrahydrofuran von *poly-83* bei unterschiedlichen Monomer/Initiator-Verhältnissen.

Die GPC-Analytik, wie sie in der Polymerchemie üblich ist, konnte leider keine eindeutigen Angaben über die Größe des Polymers *poly-83* liefern. Vermutlich durch die Bildung von Aggregaten entzog sich das Polymer in der GPC einer zweifelsfreien Bestimmung seiner molaren Masse.

4.2.2.4 Untersuchungen mit Rasterkraftmikroskopie

In einer Kooperation mit Prof. Stark vom „Center of Smart Interfaces“ (TU Darmstadt) wurde versucht ähnlich den Untersuchungen von Okoshi und Yashima^[135] die Struktur und Größe der Polymere mittels Rasterkraftmikroskopie (AFM, *atomic force microscopy*) zu untersuchen. Um Informationen über die Struktur des Polymers zu erhalten, wurden dünne Filme des Polymers auf Graphit (HOPG, *high order pyrolytic graphit*) untersucht. Diese Methode sollte einen Einblick in die Struktur des Polymers *poly-83* im Festkörper geben.

In Abbildung 4-12 sind die ersten Bilder dargestellt, auf denen zwar noch keine molekulare Auflösung erreicht worden ist, aber man dennoch deutlich das Vorhandensein von langen geraden Ketten sehen kann. Während im Höhenprofil nur undeutlich zu erkennen, zeigt das das Phasenprofil deutlich nebeneinander liegende Ketten, die eine einheitliche Schicht auf dem Graphit bilden.

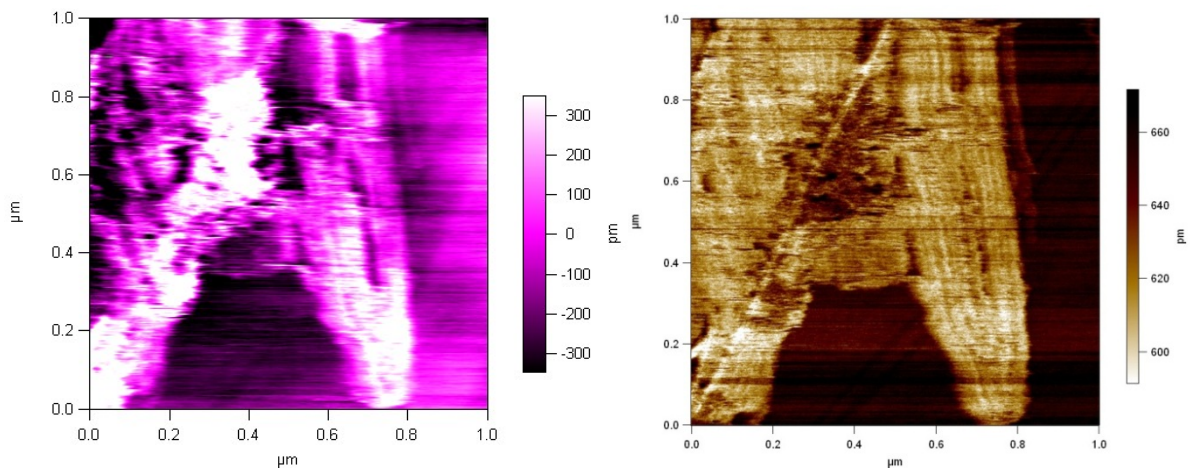


Abbildung 4-12: Rasterkraftmikroskopische Bilder, aufgenommen im Kontaktmodus auf HOPG.
Links: das Höhenprofil; rechts: die Wiedergabe der Phasenverschiebungen.

Weitere Proben wurden so präpariert, dass durch die Verwendung von niedriger Polymerkonzentration in einer gesättigten Benzol-Atmosphäre Einzelstränge erzeugt werden sollten.

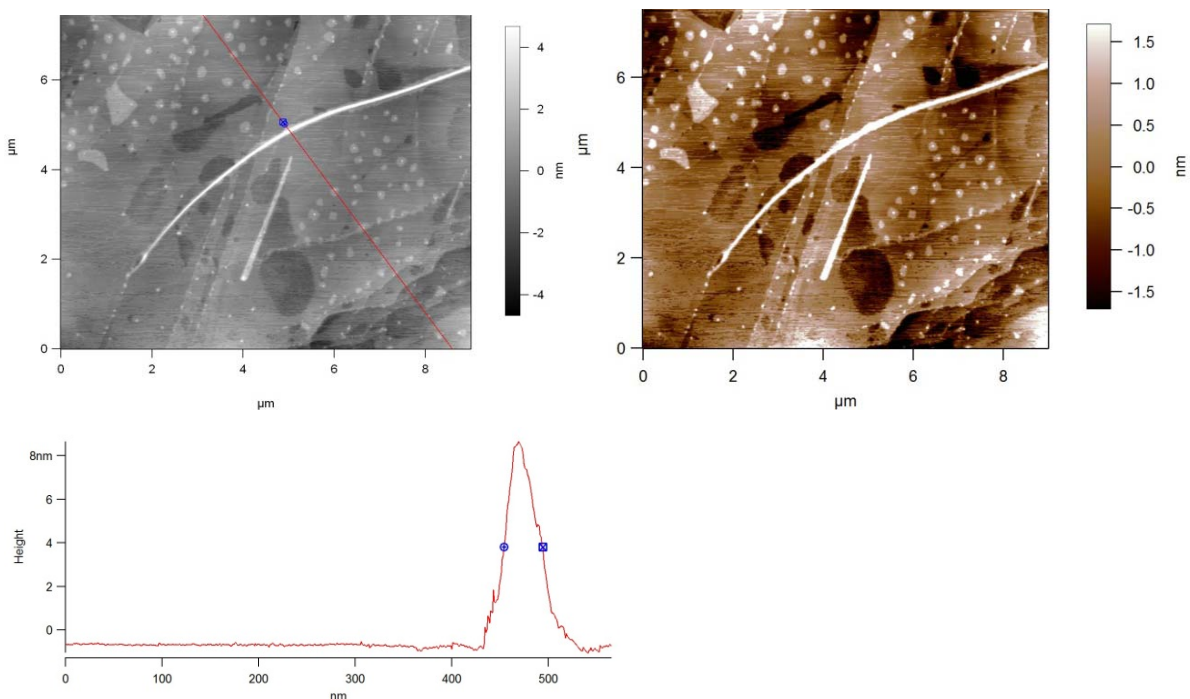


Abbildung 4-13: Rasterkraftmikroskopische Bilder, aufgenommen im „Tapping“-Modus auf HOPG.
Links: das Höhenprofil; rechts: die Wiedergabe der Phasenverschiebungen; links unten: das Höhenprofil des Schnitts durch den Einzelstrang.

In Abbildung 4-13 erkennt man einen langen Strang von mindestens 8 μm Länge und einer Breite von ca. 60 nm. Dieser Strang würde unter der Annahme, dass es sich um Einzelstrang handelt, ein Polymer mit einer Molmasse von ca. $22 \cdot 10^6$ g/mol sein. Auch die Breite unter Berücksichtigung der Spitzendicke ist mit ca. 60 nm zu hoch für ein Einzelstrang-System,

vielmehr scheint es sich um ein aus mehreren Einzelsträngen zusammengesetztes Aggregat zu handeln. Genauere Untersuchungen mit dem Ziel molekularer Auflösung sind zurzeit Gegenstand aktueller Untersuchungen.

4.2.2.5 Untersuchung mit Kleinwinkel-Neutronenstreuung

Um mehr Informationen über die räumliche Ausdehnung der Polymere in Lösung zu erhalten, wurden Experimente mit Kleinwinkel-Neutronenstreuung (*small angle neutron scattering*, SANS) in Kooperation mit der Arbeitsgruppe von Prof. Stühn (TU Darmstadt) durchgeführt^[143]. Mit dieser Methode sollte die Überstruktur des Polymers in Lösung untersucht werden. Die Messungen wurden in Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff durchgeführt. Die erhaltenen Streuprofile für Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff ähneln sich stark, was auf eine identische Überstruktur des Polymers in beiden Lösungsmitteln hindeutet (Abbildung 4-14).

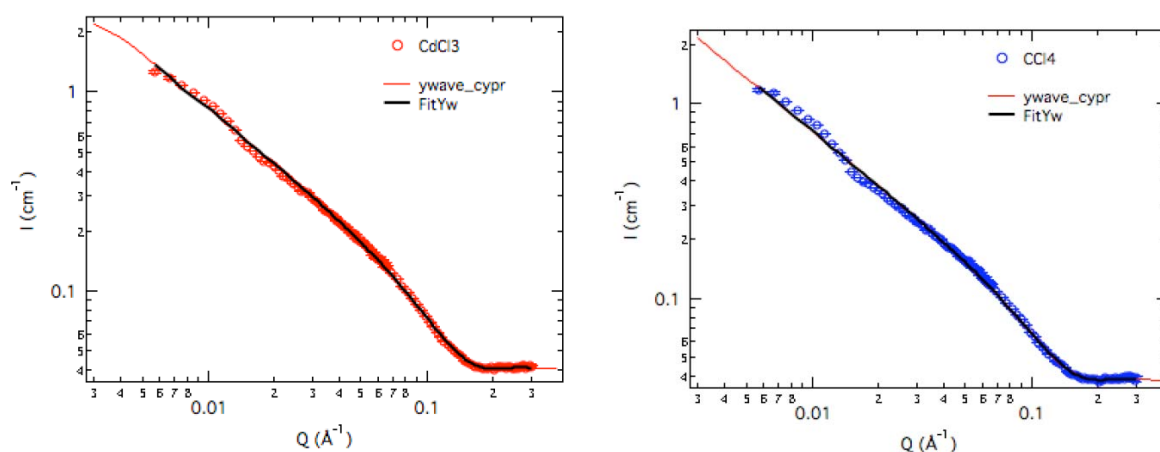


Abbildung 4-14: Kleinwinkel-Neutronenstreuprofile von *poly-83* in Tetrachlorkohlenstoff (rechts) und Chloroform (links), mit den entsprechenden Datenanpassungsgeraden (schwarz).

Basierend auf einem Modell von zylinderförmigen Teilchen mit polydispersem Radius und Länge wurde eine Datenanpassung durchgeführt (schwarze Linie in Abbildung 4-14). Es zeigte sich eine hohe Übereinstimmung mit den berechneten Werten. In Tetrachlorkohlenstoff ergab sich so eine minimale Persistenzlänge von 173,4 nm und ein Radius der zylinderförmigen Einheiten von 18,5 nm, in Chloroform eine Persistenzlänge von 101,7 nm und ein Radius von 18,7 nm. *Poly-83* bildet also ähnlich dem *poly-82* stäbchenförmige Polymerketten mit sehr hoher Persistenzlänge, der sogar längsten bisher bekannten Persistenzlänge für Polyacetylene. Der deutliche Unterschied in den Persistenzlängen in unterschiedlichen Lösungsmitteln kann durch die Annahme von stabilisierenden Wasserstoffbrückenbindungen erklärt werden. So können im unpolaren Tetrachlormethan

erheblich besser intramolekulare Wasserstoffbrückenbindungen ausgebildet werden als im etwas polarerem Chloroform. Da der berechnete und gemessene Radius dem eines Einzelstranges entsprach, kann davon ausgegangen werden, dass das Polymer als Einzelstrang vorlag. Voraussetzung für dieses Verhalten ist vermutlich eine ausreichend hohe Verdünnung, wie sie in dieser Messung mit 0.5w/w% vorlag.

Durch die bisher vorgestellten Untersuchungen konnten einige Informationen über *poly-83* erhalten werden. Durch IR- und NMR-Untersuchungen wurde eine vollständige Polymerisation nachgewiesen. Daneben wurde mit Raman-Spektroskopie die erhoffte *cis-transoidale* Konformation des Rückgrates bestätigt. In chromatographischen Untersuchungen (GPC) wurde ein stark lösungsmittelabhängiges Verhalten gefunden, welches auf die Bildung von Aggregaten in Lösung hindeutet. Mit Kleinwinkel-Neutronenstreuung in hoch verdünnter Lösung konnte die Persistenzlänge der Einzelstränge bestimmt und deren Abhängigkeit vom Lösungsmittel bestimmt werden.

Die starke Abhängigkeit der Polymereigenschaften vom gewählten Lösungsmittel zeigt, dass es sich bei *poly-83* um ein hochdynamisches Polymer handelt.

Neben den strukturellen wurden auch die chiroptischen Eigenschaften des Polymers untersucht. Im Folgenden werden die chiroptischen Eigenschaften im Zusammenhang mit der angestrebten helikal chiralen Überstruktur und deren Abhängigkeit von Additiven näher betrachtet.

4.2.3 Bestimmung der chiroptischen Eigenschaften des helikal chiralen Polymers *poly-83*

Um etwas über die chiroptischen Eigenschaften von *poly-83* zu erfahren, wurde zunächst der Drehwert bestimmt. Durch den Vergleich des Drehwerts ($c=0.1$ g/mL) von *poly-83* in Chloroform von $[\alpha]_{589}^{23} = +808.8$ mit dem Literaturwert von *poly-82* ($[\alpha]_{589}^{23} = +690.0$) konnte der Einfluss der Aminosäurefunktionalitäten untersucht werden. Der Ersatz der *L*-Alanin-Methylgruppe gegen eine Isopropylgruppe im *L*-Valin führte offenbar zu einem Polymer mit erhöhtem Anteil an uniformen helikalen Abschnitten.

Weitere Informationen über die helikale Überstruktur wurden durch Bestimmung des Circular dichroismus (CD) des Polymers erhalten. CD-Spektren wurden in verschiedenen Lösungsmitteln aufgenommen. In unpolaren Lösungsmitteln wie *n*-Hexan, Toluol oder Tetrachlorkohlenstoff wurde dabei ein negativer Cotton-Effekt beobachtet (Abbildung 4-15). In den leicht polarerem Lösungsmitteln Tetrahydrofuran und Chloroform wurde dagegen ein

positiver Cotton-Effekt beobachtet. Die Form der Signale ist in beiden Lösungsmittelgruppen (polar/ unpolar) ähnlich und deutet auf vergleichbare Überstrukturen innerhalb der Lösungsmittelgruppen hin. Zwischen den Gruppen gibt es jedoch deutliche Unterschiede in der Signalform was einer einfachen Umkehr der Helixgängigkeit widerspricht. Es liegen wahrscheinlich in den unterschiedlichen Lösungsmitteln unterschiedliche Überstrukturen vor (Abbildung 4-15). Dass *poly-83* in unterschiedlichen Lösungsmitteln variierende Überstrukturen ausbildet, kann auf verschiedene Effekte zurückgeführt werden kann. Zum einen wäre denkbar, dass es zur Ausbildung unterschiedlicher Wasserstoffbrückennetzwerke entlang des Polymers abhängig vom Lösungsmittel kommt. Daneben wäre es aber auch möglich, dass es zur Ausbildung von Tertiärstrukturen, also zur Bildung von hochgeordneten Aggregaten der Polymere kommt. Beide Möglichkeiten bestehen, allerdings ist durch die hohe Verdünnung, bei der die CD-Untersuchungen durchgeführt worden sind (~5 mg/mL Lösungsmittel), die Bildung von Aggregaten unwahrscheinlicher.

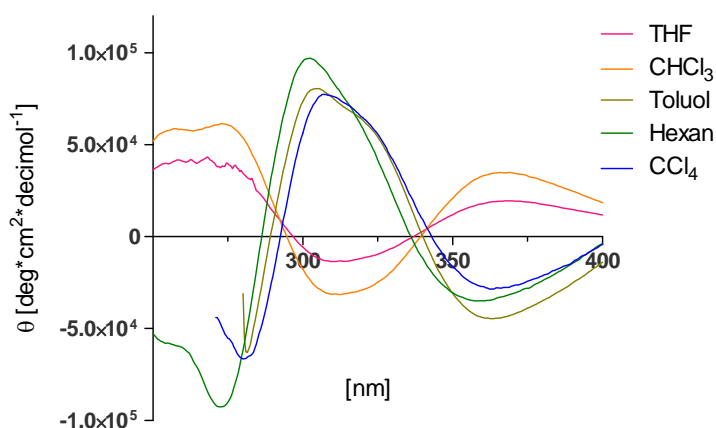


Abbildung 4-15: CD-Spektren von Poly-**83** in verschiedenen Lösungsmitteln bei 20°C.

Bei helikal chiralen Polyacetylene handelt es sich um dynamische Polymere. Um zu überprüfen ob auch *poly-83* ein dynamisches Verhalten aufweist, wurden temperaturabhängige CD-Spektren aufgenommen (Abbildung 4-16). Dabei konnte eine ganz leichte Abnahme des positiven Cotton-Effektes bei steigender Temperatur beobachtet werden. Die vorherrschende Überstruktur selbst wurde allerdings nicht verändert.

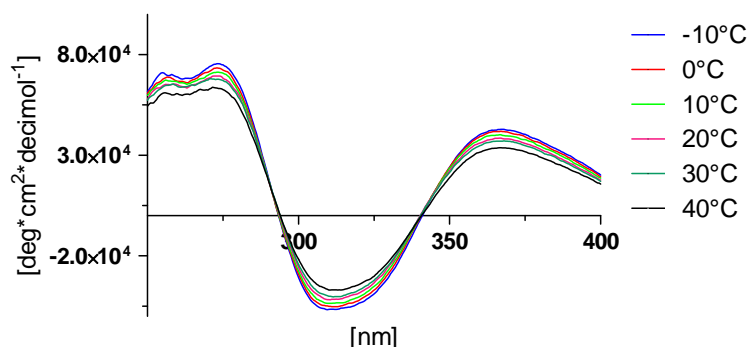


Abbildung 4-16: CD-Spektren von *poly-83* in Chloroform bei unterschiedlichen Temperaturen.

Die Auftragung der molaren Elliptizität bei $\lambda=313.5$ nm gegen die Temperatur ermöglicht eine genauere Betrachtung des temperaturabhängigen Verhaltens (Abbildung 4-17). So nahm die molare Elliptizität im Bereich von -10 bis 30°C nahezu linear ab, danach verstärkte sich der Rückgang erheblich. Bei der Reduktion der molaren Elliptizität handelt es sich um einen reversiblen Prozess. Durch langsames Abkühlen der Lösung konnte der Ausgangswert wieder erreicht werden. Somit handelt es sich bei *poly-83* um ein dynamisches Polymer, dessen Überstruktur durch Veränderung der Temperatur reversibel beeinflusst werden kann.

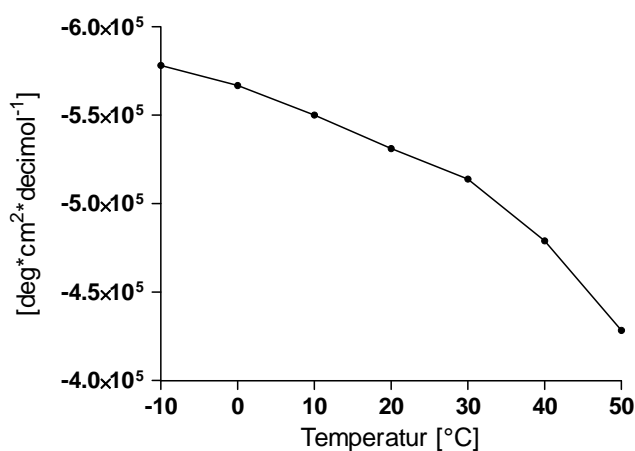


Abbildung 4-17: Temperaturabhängigkeit der molaren Elliptizität von *poly-83* bei 313.5 nm in Chloroform bei unterschiedlichen Temperaturen.

Anschließend wurde der Einfluss von Additiven auf die Überstruktur des Polymers untersucht.

Um den Einfluss von Säuren zu testen, wurde in eine Lösung von *poly-83* in Chloroform Trifluoressigsäure (TFA) hinzugegeben und anschließend ein CD-Spektrum aufgenommen (Abbildung 4-18). Die Säurezugabe verringerte den zirkulären Dichroismus von *poly-83* erheblich, was auf eine Störung der Überstruktur des Polymers hindeutet. Dieses Verhalten

kann wiederum mit dem Vorhandensein von intramolekularen Wasserstoffbrückenbindungen zur Stabilisierung der Überstruktur erklärt werden, die dafür bekannt sind, in Gegenwart von Brønsted-Säuren zu kollabieren^[144].

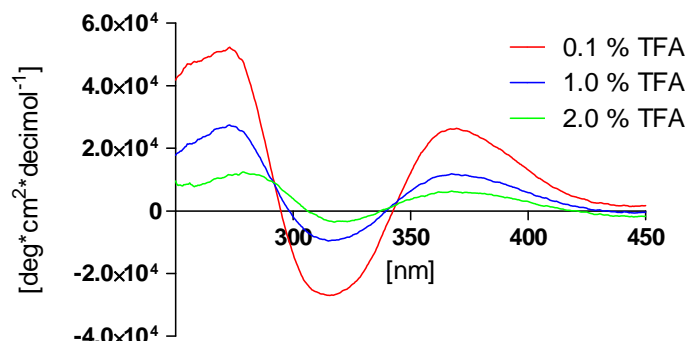


Abbildung 4-18: CD-Spektren von *poly-83* in Chloroform bei 20°C bei unterschiedlichen Konzentrationen von Trifluoressigsäure.

Um den Einfluss von Basen zu untersuchen, wurde vor der Bestimmung des zirkulären Dichroismus zu einer Lösung von *poly-83* in Chloroform Triethylamin gegeben. Da keine Veränderung im CD-Spektrum beobachtet wurde, ist die Überstruktur von *poly-83* also unempfindlich gegenüber Basen.

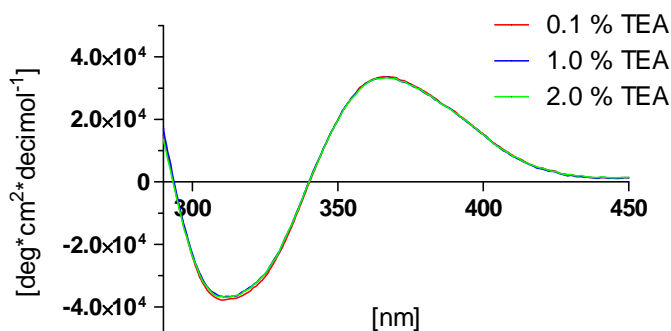


Abbildung 4-19: CD-Spektren von *poly-83* in Chloroform bei 20°C bei unterschiedlichen Konzentrationen von Triethylamin.

Aus den chiroptischen Untersuchungen wurden einige Erkenntnisse über die helikale Überstruktur in Lösung gewonnen. So konnte durch die Einführung der Isopropyl-Seitengruppe die erhoffte stärkere helikal chirale Induktion im Vergleich zum literaturbekannten *poly-82* bestätigt werden. Die helikale Überstruktur ist stark vom verwendeten Lösungsmittel abhängig, dies kann sowohl durch die Ausbildung von unterschiedlichen Wasserstoffbrückenbindungsnetzwerken entlang eines Einzelstranges oder durch unterschiedliche Tertiärstrukturen erklärt werden. In beiden Fällen spielen

Wasserstoffbrückenbindungen eine wesentliche Rolle. Durch die Verwendung von Additiven, vor allem Säuren, kann die Überstruktur gestört bzw. verändert werden.

4.2.4 Untersuchung der flüssigkristallinen Eigenschaften des helikal chiralen Polymers *poly-83*

Wie in Kapitel 2.2.3 beschrieben, konnten Yashima *et al.* zeigen, dass das Alanin-basierte Polymer *poly-82* aufgrund seiner großen Persistenzlänge in Chloroform, Benzol, Toluol, Tetrachlormethan und Dichlorethan lyotrop flüssigkristalline Phasen ausbilden kann^[67, 69, 145]. Da die Kleinwinkel-Neutronenstreuungs-Experimente für *poly-83* ebenfalls große Persistenzlängen in Lösung ergaben (Kapitel 2.3.5), wurde untersucht, ob *poly-83* ebenfalls flüssigkristalline Phasen ausbilden kann.

Lyotrop flüssigkristalline Phasen von *poly-83* konnten durch Lösen des Polymers in verschiedenen Lösungsmitteln erhalten werden. Ob eine vollständig anisotrope flüssigkristalline Phase vorlag, wurde anhand der Quadrupolaufspaltung $\Delta\nu_Q$ der ^2H -NMR-Signale des eingesetzten deuterierten Lösungsmittels beurteilt. Bei der Verwendung von Tetrachlorkohlenstoff als Lösungsmittel wurde eine kleine Menge deuteriertes Benzol hinzugefügt, welches als „Sonde“ fungierte. Eine Probe galt als vollständig anisotrop, sobald kein Signal des isotropen Anteils im ^2H -NMR-Spektrum mehr sichtbar war. Als Lock-Substanz wurde DMSO- d_6 in einer abgeschmolzenen Kapillare in die Probe eingebracht. Auf diese Weise wurden lyotrop flüssigkristalline Phasen in Chloroform, Toluol und Tetrachlorkohlenstoff erzeugt (Abbildung 4-20). Da es sich um ^2H -Spektren von unterschiedlichen Lösungsmitteln handelt, ist ein direkter Vergleich der Quadrupolaufspaltungen, um daraus eine Aussage über das Ausmaß der Anisotropie in der flüssigkristallinen Phase zu erhalten, nicht möglich.

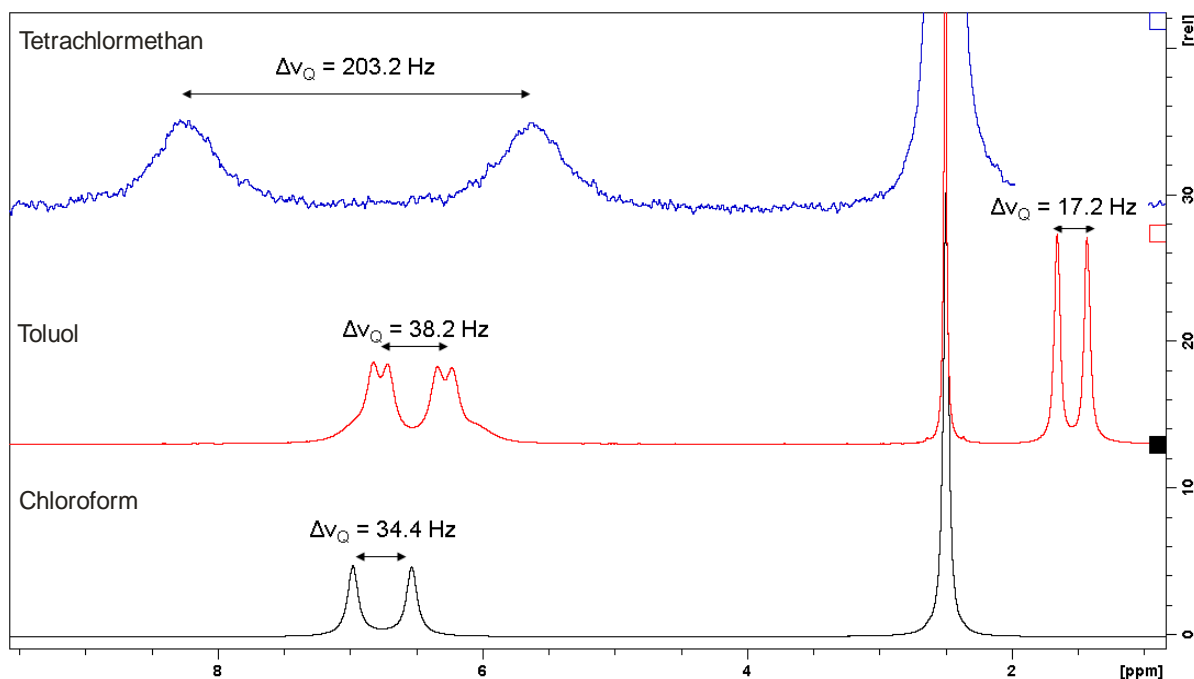


Abbildung 4-20: ^2H -NMR-Spektren von flüssigkristallinen Phasen von *poly-83* in verschiedenen Lösungsmitteln. Bei 2.5 ppm befindet sich jeweils das Lösungsmittelsignal der DMSO-d_6 -Kapillare. Blau: C_6D_6 -Spektrum in einer Phase in Tetrachlorkohlenstoff bei (w/w) = 14.6 %. Rot: Phase in Toluol- d_8 (w/w) = 20.3 %. Schwarz: Phase in Chloroform- d_1 (w/w) = 19.8 %.

Dagegen ist ein Vergleich der Quadrupolaufspaltungen von Chloroform- d_1 mit anderen schon bekannten homochiralen flüssigkristallinen Orientierungsmedien wie dem hochmolekularen PBLG_{HMW} nach Thiele *et al.*^[146], dem kommerziell erhältlichen niedermolekularen PBLG_{LMW} sowie dem im Arbeitskreis entwickelten Polyguanidin *Poly-N-(R)-Phenethyl-N'*-methylcarbodiimid (PPEMG)^[126] durchaus sinnvoll. Im direkten Vergleich zeigt *poly-83* die geringste Quadrupolaufspaltung Δv_Q in Chloroform- d_1 von allen bekannten Orientierungsmedien (Tabelle 4-5).

Tabelle 4-5: Vergleich der Quadrupolaufspaltung von verschiedenen lyotrop flüssigkristallinen Phasen in Chloroform- d_1 bei 303 K.

Polymer	M_n [g/mol] ^a	(w/w) [%] ^b	Δv_Q [Hz]	$\Delta v_{Q/2}$ [Hz] ^c
PPEMG	$4.40 \cdot 10^4$	18.7	1076	9.0
PBLG_{HMW} ^[146]	$3.84 \cdot 10^5$	7.2	170	4.6
PBLG_{LMW} ^[146]	$3.20 \cdot 10^4$	12.0	407	5.8
<i>poly-83</i>	$1.06 \cdot 10^7$	19.8	34	7.6

[a] M_n wurde jeweils per GPC gegen Polystyrolstandard bestimmt. [b] Massenanteil des Polymers bezogen auf die Gesamtmasse. [c] Linienbreite bestimmt aus Halbwertsbreite.

Sowohl die geringe Quadrupolaufspaltung als auch die im Vergleich mit den anderen statischen Polymeren große Halbwertsbreite $\Delta v_{Q/2}$ von *poly-83* lassen sich durch die

dynamische Natur und der damit verbundenen größeren Signalbreite erklären (Abbildung 4-21).

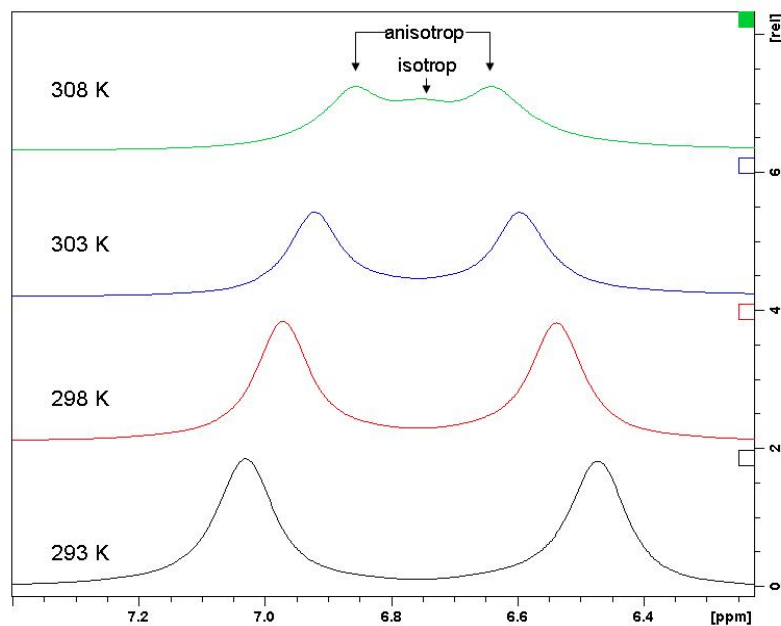


Abbildung 4-21: Quadrupolaufspaltung des Deuteriumsignals von Chloroform- d_1 in einer flüssigkristallinen Phase von *poly-84* bei einer Konzentration von 20.2(w/w)% bei verschiedenen Temperaturen.

In einem Temperaturbereich von 15 K nimmt die Quadrupolaufspaltung mit steigender Temperatur ab, bis bei 308 K die Einheitlichkeit der anisotropen Phase zusammenbricht. Dies ist dem isotropen Anteil des Spektrums bei 308 K zu entnehmen. Bei der Betrachtung der Quadrupolaufspaltung bei den unterschiedlichen Temperaturen fällt auf, dass die Halbwertsbreite $\Delta\nu_{Q1/2}$ nahezu unverändert bleibt (Tabelle 4-6).

Tabelle 4-6: Vergleich der Quadrupolaufspaltungen $\Delta\nu_Q$ und Signalbreiten $\Delta\nu_{Q1/2}$ einer flüssigkristallinen Phase in Chloroform- d_1 von *poly-83* bei unterschiedlichen Temperaturen

Temperatur [K]	$\Delta\nu_Q$ [Hz]	$\Delta\nu_{Q1/2}$ [Hz]
293	43.1	7.7
298	33.2	7.5
303	24.9	7.3
308 ^a	16.4	Nicht bestimmbar

[a] keine einheitliche Phase mehr vorhanden, isotroper Anteil im Spektrum sichtbar.

Durch die Auftragung der Quadrupolaufspaltung gegen die Temperatur (Abbildung 4-22) wird deutlich, dass diese zumindest in diesem kleinen Temperaturbereich linear von der

Temperatur abhängt. Dies eröffnet die Möglichkeit, die Stärke der Orientierung durch die Temperatur den entsprechenden Aufgabenstellungen anzupassen.

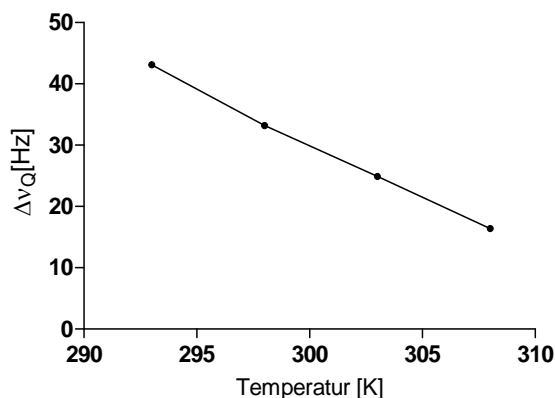


Abbildung 4-22: Temperaturabhängigkeit der Quadrupolaufspaltung von Chloroform- d_1 in einer Phase von *poly-83*.

Die bisherigen Messungen haben gezeigt, dass *poly-83*, wie angestrebt, flüssigkristalline Phasen in verschiedenen organischen Lösungsmitteln bildet. Die gemessenen Quadrupolaufspaltungen sind im Vergleich zu den bekannten Orientierungsmedien klein. Durch den dynamischen Charakter von *poly-83* ist es möglich, die Stärke der Quadrupolaufspaltung durch die Veränderung der Temperatur innerhalb des untersuchten Temperaturbereiches einzustellen.

Die flüssigkristallinen Phasen von *poly-83* wurden im Folgenden auf ihre Eignung als Orientierungsmedium für die NMR-Spektroskopie untersucht.

4.3 Helikal chirale Polyacetylene als Orientierungsmedien für die NMR-Spektroskopie

4.3.1 Bestimmung der RDCs von (+/-) Isopinocampheol in *poly-83*

Das Polymer *poly-83* kann lyotrop flüssigkristalline Phasen in Chloroform, Toluol, und Tetrachlormethan ausbilden (Kapitel 4.2.4) und eine helikal chirale Überstruktur eingehen (Kapitel 4.2.3). Diese Erkenntnisse eröffneten die Möglichkeit, die gebildeten helikal chiralen flüssigkristallinen Phasen als enantiodifferenzierendes Orientierungsmedium in der NMR-Spektroskopie einzusetzen.

Um die Eignung von *poly-83* als Orientierungsmedium zu untersuchen, wurde Isopinocampheol (IPC) als Testanalyt ausgewählt (Abbildung 4-23). Bei IPC handelt es sich um ein konformationell stark eingeschränktes Molekül, welches potentiell eine ausreichende Zahl von RDCs $^1D_{CH}$ ($n=11$) zur Bestimmung des Alignmenttensors besitzt. Darüber hinaus ist es enantiomerenrein als (+)IPC und (-)IPC kommerziell verfügbar und in der Literatur gut beschrieben^[126, 146-147]. Da beide IPC-Enantiomere zur Verfügung standen, konnte untersucht werden, ob das helikal chirale *poly-83* zur enantiodifferenzierenden Orientierung fähig ist.

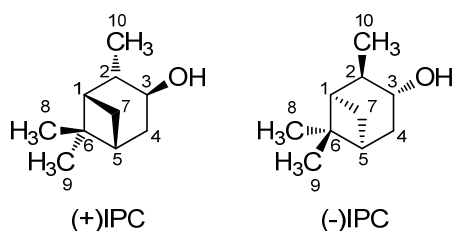


Abbildung 4-23: Struktur von (+)- und (-)-Isopinocampheol (IPC) mit entsprechender Nummerierung.

Für eine erfolgreiche Auswertung der RDCs von IPC wurden zunächst die isotropen Kopplungen $^1J_{C-H}$ bestimmt. Die ^{13}C - und ^1H -chemischen Verschiebungen von IPC und die isotropen skalaren Kopplungen sind in Tabelle 4-7 aufgeführt.

Tabelle 4-7: ^1H - und ^{13}C -chemischen Verschiebung von IPC und skalare $^1J_{\text{C-H}}$ -Kopplungen.

C-Atom	H-Atom	$\delta(^{13}\text{C})$	$\delta(^1\text{H})$	$^1J_{\text{C-H}}^a$
C1	H1	47.83	1.79	139.5
C2	H2	47.69	1.93	125.8
C3	H3	71.59	4.06	139.6
C4	H4s	39.00	2.50	126.0
	H4a		1.71	126.0
C5	H5	41.77	1.93	143.7
C6		38.16		
C7	H7s	34.37	2.37	135.4
	H7a		1.04	136.0
C8	H8	27.68	1.21	123.0
C9	H9	23.70	0.91	124.6
C10	H10	20.74	1.13	124.4

[a] Die Ermittlung der isotropen skalaren Kopplung erfolgte durch ein CLIP-HSQC^[148]. [b] s steht für *syn* und a für *anti* bezüglich der Methylenbrücke.

Die Orientierungseigenschaften der lyotrop flüssigkristallinen Phase von *poly-83* in Chloroform- d_1 wurden bei einer Konzentration von ca. 20(w/w)% Polymer untersucht. Um Wägefehler zu vermeiden, wurden die Proben mit einer IPC-Stammlösung hergestellt. Diese Proben wurden durch wiederholtes Zentrifugieren homogenisiert. Es wurden jeweils zwei flüssigkristalline Phasen mit (+) und zwei mit (-)IPC angesetzt.

Tabelle 4-8: Beschreibung der Zusammensetzung der untersuchten Proben von *poly-83*.

Analyt	m_{polymer} [mg]	m_{LM} [mg] ^a	(w/w) [%]	$\Delta\nu_{\text{Q}}$ [Hz]	$\Delta\nu_{\text{Q}1/2}$ [Hz]
(+) IPC	156.7	619.4	20.2	33.7	7.1
(+) IPC	155.9	650.9	19.3	30.1	6.8
(-) IPC	158.1	637.5	19.9	29.2	6.7
(-) IPC	151.3	599.7	20.1	28.8	6.7

[a] Es wurde jeweils eine 4.9(w/w)%ige Lösung von (+) bzw. (-)IPC in Chloroform- d_1 verwendet.

Mit Hilfe des CLIP-HSQC-Experiments von Enthart und Luy^[148] wurden zunächst die $^1T_{\text{C-H}}$ -Kopplungen und anschließend unter Einbeziehung der $^1J_{\text{C-H}}$ -Kopplungen die RDCs bestimmt. Zur Kontrolle der Phasenhomogenität wurde jeweils vor und nach dem CLIP-HSQC-Experiment ein ^2H -NMR Spektrum aufgenommen und kontrolliert, ob sich die Quadrupolaufspaltung $\Delta\nu_{\text{Q}}$ und damit die Phase verändert hat.

Die so erhaltenen Spektren zeigten sowohl gut aufgelöste Signale wie auch ein gutes Signal-Rausch-Verhältnis. Auch die Polymerrestsignale sind gut von den Signalen des Analyten zu unterscheiden (Abbildung 4-24).

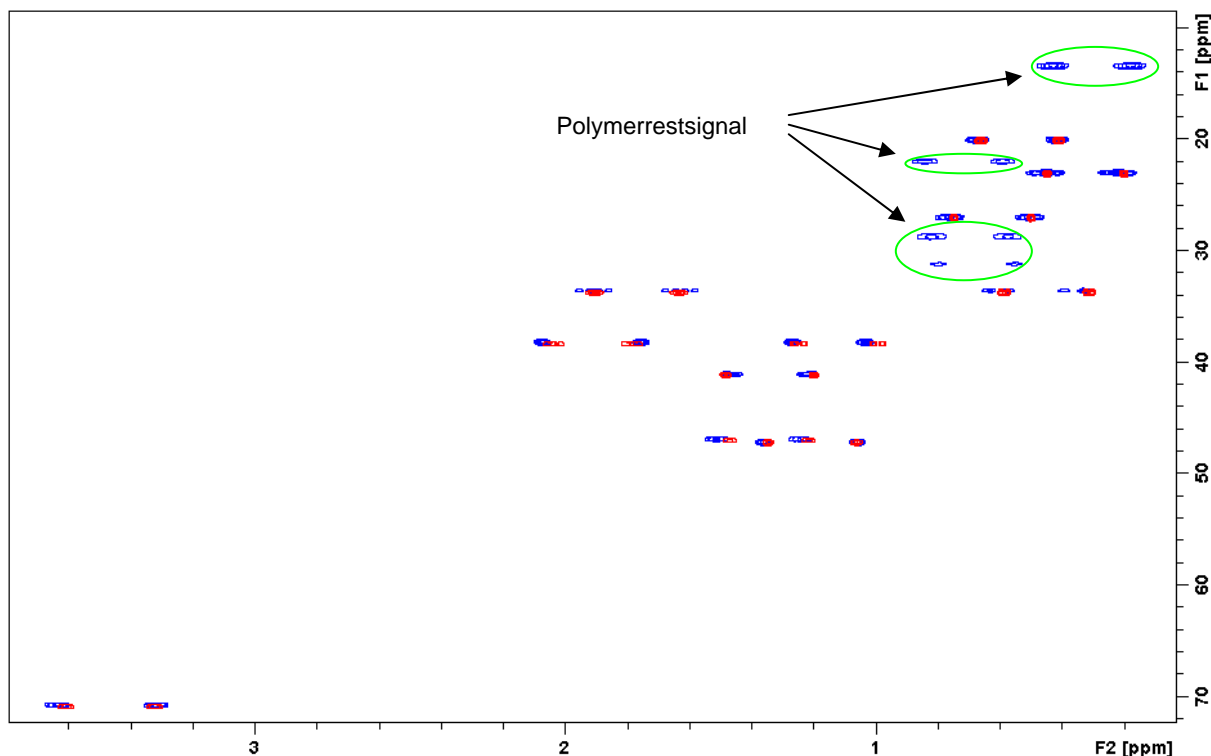


Abbildung 4-24: CLIP-HSQC-Spektrum von (-)-IPC in einer flüssigkristallinen Phase von *poly-83* in Chloroform- d_1 (blau); zum Vergleich isotropes CLIP-HSQC-Spektrum von IPC (rot). Grün eingekreist sind die Polymerrestsignale.

Die Gesamtkopplungskonstanten $^1T_{C-H}$ wurden durch Auswertung von F2-Spuren an den Positionen des jeweiligen Kreuzpeaks ermittelt. Die Gesamtkopplungskonstante T setzt sich nach Gleichung 15 aus der skalaren Kopplung J und der dipolaren Kopplung D zusammen. Da die dipolare Kopplung hier etwa 10% einer skalaren Kopplung erreicht, wird sie als residuale dipolare Kopplung (RDC) bezeichnet.

$$^1T_{C-H} = ^1J_{C-H}^{iso} + 2^1D_{C-H} \quad (15)$$

Der direkte Vergleich der (+) und (-)IPC Spektren zeigt deutliche Unterschiede für die unterschiedlichen Gesamtkopplungskonstanten $^1T_{C-H}$. Diese Tatsache ist für drei Signale der Kopplungen in Abbildung 4-25 exemplarisch dargestellt.

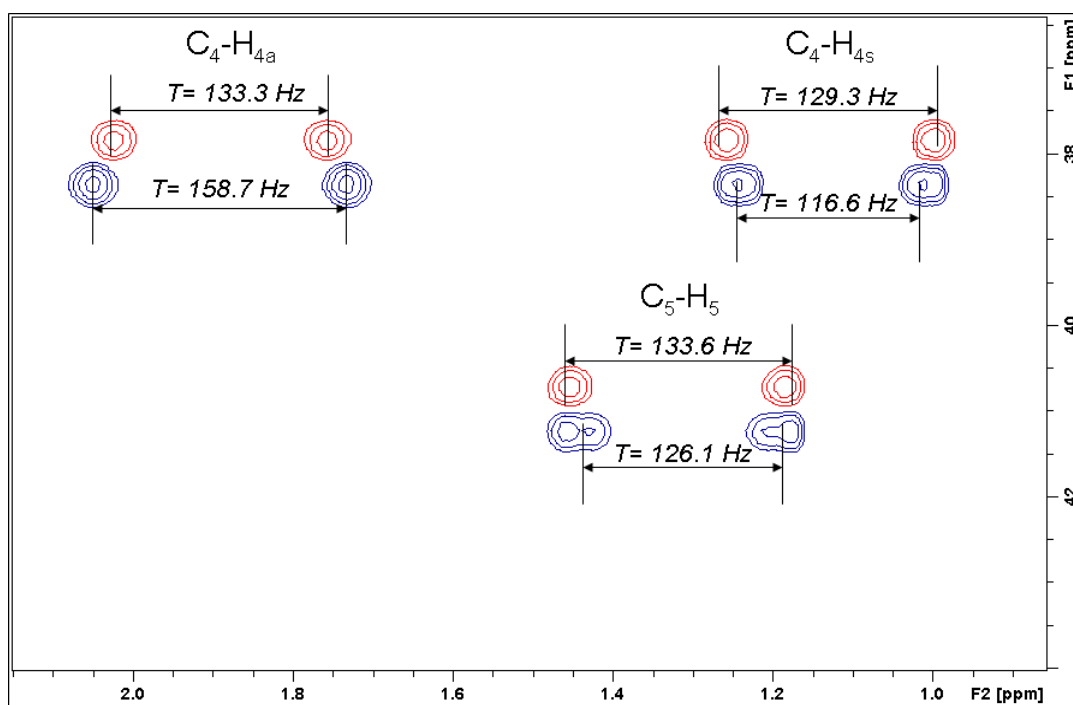


Abbildung 4-25: Vergleich der Gesamtkopplung $^1T_{CH}$ ausgewählter Signale von (+)IPC (blau) und (-)IPC (rot).

In vielen Orientierungsmedien sind starke Kopplungen ein Problem, da sie zur Überlagerung der $^1J_{CH}$ -Kopplungen durch weitere Kopplungen führen. Die dadurch erhaltenen komplexen Signale lassen sich nur schwer oder gar nicht auswerten. Die Analytsignale in der Phase von *poly-83* zeigen dagegen keine weiteren Kopplungen, so dass sie mit hoher Präzision ausgewertet werden können (Abbildung 4-26).

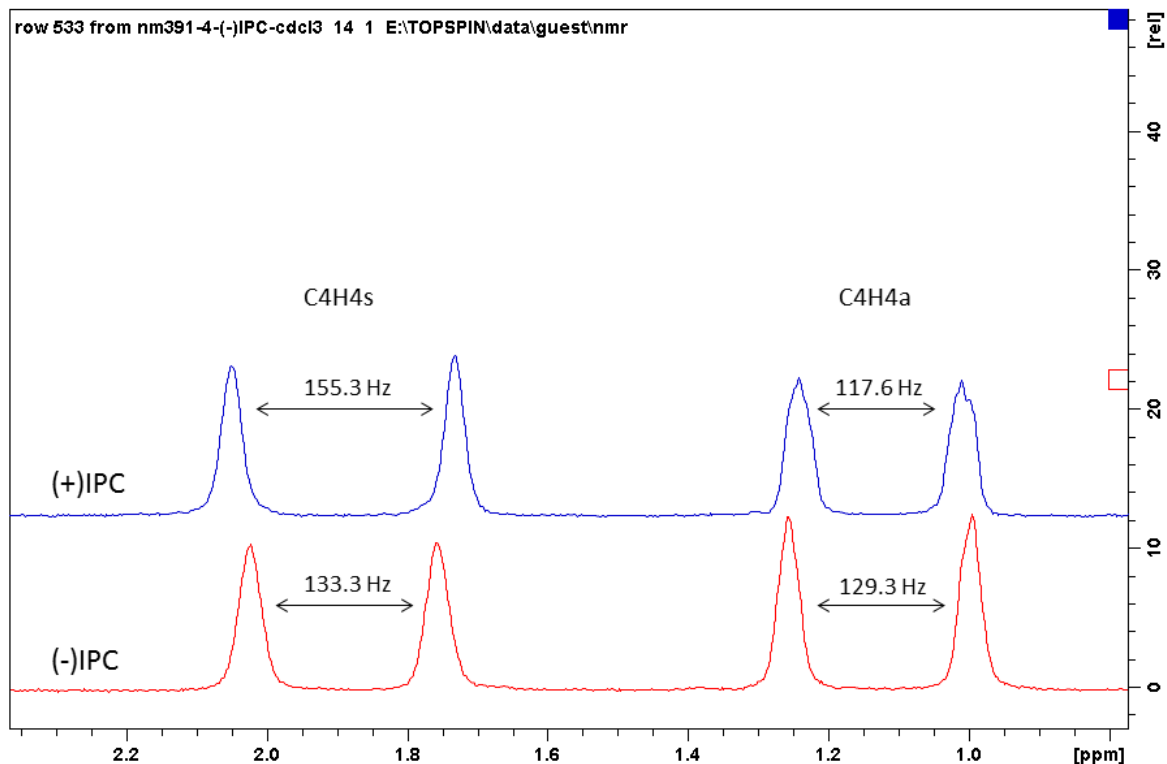


Abbildung 4-26: Vergleich der Spuren der Signale von C4H4 von (+)IPC und (-)IPC.

Die vollständige Zuordnung der Signale für die gemessenen Proben ist in Tabelle 4-9 aufgeführt.

Tabelle 4-9: Auswertung der Gesamtkopplungskonstanten T_{C-H} von (+) und (-)IPC gemessen in einer flüssigkristallinen Phase von *poly-83* in Chloroform- d_1 . Nummerierung entspricht Abbildung 4-23.

		(+)IPC		(-)IPC	
$\Delta\nu_Q$ [Hz]		33.7	30.1	29.2	28.8
C-Atom	H-Atom	T_{C-H} [Hz]			
C1	H1	149.5	148.3	121.5	122.8
C2	H2	133.5	132.5	136.5	135.7
C3	H3	157.8	156.5	167.4	165.9
C4	H4s	158.7	155.3	133.3	133.4
	H4a	116.6	117.6	129.3	129.1
C5	H5	126.1	128.3	133.6	134.2
C7	H7s	139.0	138.8	145.4	145.9
	H7a	122.0	124.3	133.5	132.6
C8	H8	127.9	127.4	126.3	126.3
C9	H9	118.0	118.7	116.0	116.0
C10	H10	127.8	127.4	123.0	122.6

Zur besseren Anschaulichkeit wurden die Gesamtkopplungskonstanten $^1T_{C-H}$ für (+) und (-)IPC in Abbildung 4-27 aufgetragen.

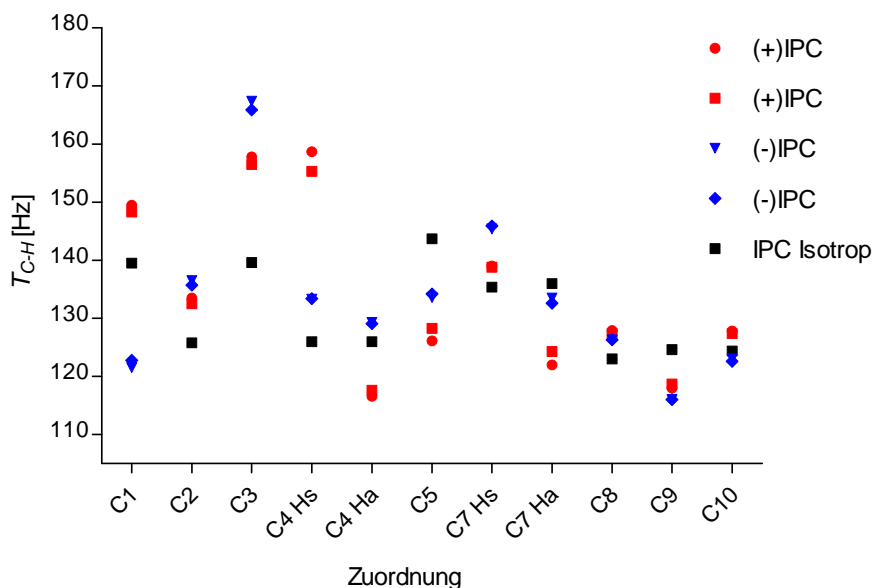


Abbildung 4-27: Gegenüberstellung der Gesamtkopplungskonstante $^1T_{C-H}$ für je zwei Proben (+)IPC (rot) sowie (-)IPC (blau) in *poly-83* sowie für den isotropen Fall (schwarz).

Die RDCs von (+) und (-)IPC sind in Tabelle 4-10 aufgeführt und in Abbildung 4-28 aufgetragen. Die RDCs beider Enantiomere liegen in einer Größenordnung von einigen Hertz, und somit in einem geeigneten Bereich für eine praktische Anwendung.

Durch die Rotation der Methylgruppen kann nur eine gemittelte Ausrichtung der Methylprotonen beobachtet werden. Diese Mittelung lässt sich jedoch dazu verwenden, die gemessenen RDCs auf die fixierten C-C-Bindungen zu projizieren. Die Umrechnung erfolgte mit der von Griesinger *et al.* angegebenen Gleichung^[77]:

$$^1D_{C-C} = -^1D_{C-H} \frac{3\gamma_C r_{C-H}^3}{\gamma_H r_{C-C}^3} \quad (16)$$

Tabelle 4-10: RDCs von (+) und (-)IPC, gemessen in flüssigkristallinen Phasen von *poly-83* in Chloroform- d_1 . Alle Werte sind in Hertz angegeben.

$\Delta\nu_Q$	C-Atom	H-Atom	(+)IPC		(-)IPC	
			33.7	30.1	29.2	28.8
			D_{C-H} [Hz]			
	C1	H1	5.00	4.40	-9.00	-8.35
	C2	H2	3.85	3.35	5.35	4.95
	C3	H3	9.80	8.45	13.90	13.15
	C4	H4s	16.40	14.65	3.65	3.70
		H4a	-4.70	-4.20	1.65	1.55
	C5	H5	-8.80	-7.70	-5.05	-4.75
	C7	H7s	1.80	1.70	5.00	5.25
		H7a	-7.00	-5.85	-1.25	-1.70
	C8	H8	-0.52 ^a	-0.60 ^a	-0.45 ^a	-0.45 ^a
	C9	H9	0.85 ^a	0.81 ^a	1.18 ^a	1.18 ^a
	C10	H10	-0.49 ^a	-0.42 ^a	0.19 ^a	0.25 ^a

[a] Umrechnung auf D_{C-C} entsprechend Literatur^[77].

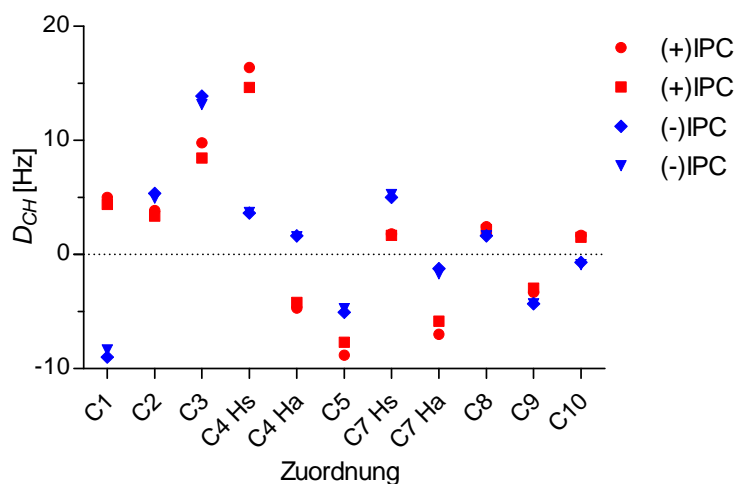


Abbildung 4-28: Gegenüberstellung der RDCs für je zwei Proben (+)IPC (rot) sowie (-)IPC (blau) in *poly-83*.

Die Gesamtkopplungskonstanten und somit auch die RDCs der beiden Enantiomere unterscheiden sich deutlich. Der Unterschied zwischen den beiden Enantiomeren ist dabei deutlich größer, als die Varianz zwischen den Proben des gleichen Enantiomers. Der größte Unterschied ist dabei für die Kopplung *C1-H1* zu beobachten, bei der eine Differenz zwischen

den beiden RDCs von fast 14 Hz auftritt. Alle elf möglichen RDCs konnten für beide Enantiomere extrahiert werden. Aus diesen RDCs und einem Strukturmodell wurde mittels des Programmes hotFCHT von Berger *et al.*^[149] unter der Verwendung des Zusatzmoduls für RDCs von V. Schmidts^[97b] die Alignmenttensoren aus den jeweiligen Mittelwerten für jedes Enantiomer berechnet. Ein Vergleich der mit Hilfe dieses Tensors berechneten dipolaren Kopplungen mit den gemessenen Kopplungen ist in Abbildung 4-29 dargestellt. Wie anhand des angegebenen Korrelationskoeffizienten R^2 abzulesen, ist die Übereinstimmung zwischen der theoretischen und gefundenen Struktur nahezu perfekt.

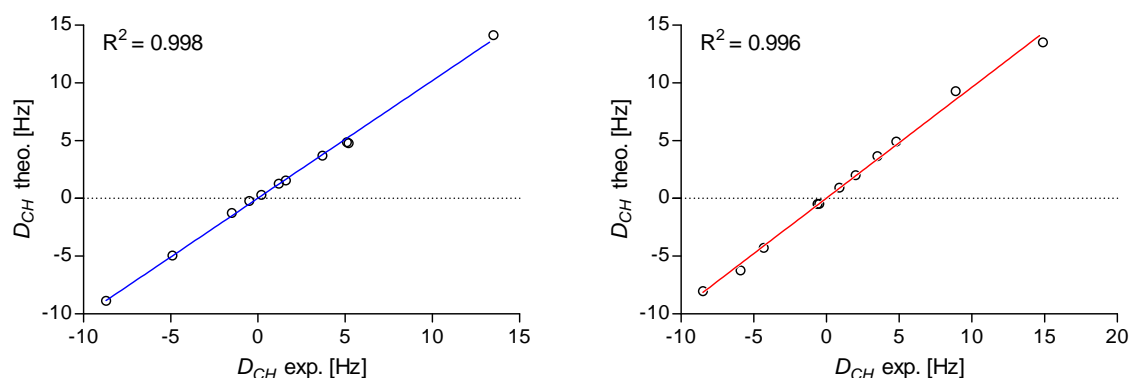


Abbildung 4-29: Darstellung der berechneten RDCs D_{CH} theo. als Funktion der gemessenen RDCs D_{CH} exp. für (-)IPC (in blau, links) und (+)IPC (in rot, rechts).

Die Eigenschaften der Alignmenttensoren für die beiden Enantiomere sind in Tabelle 4-11 aufgeführt.

Tabelle 4-11: Eigenschaften des berechneten Alignmenttensors in *poly-83*.

	N ^a	D_a^b [10^{-4}]	α^d	β^d	γ^d	R^{2e}	$\cos \beta_{gen.}^f$
(+) IPC	11	-3.37	151.2 ± 6.0	24.3 ± 0.8	-123.4 ± 1.4	0.996	0.445
(-) IPC	11	-3.10	-102.5 ± 1.7	58.7 ± 0.4	-128.8 ± 0.4	0.998	

[a] Anzahl der für die Rechnung verwendeten RDCs [b] Axiale Komponente des Alignmenttensors [c] *engl. generalized degree of order* [d] Eulerwinkel (der angegebene Fehler wurde durch eine Monte-Carlo-Simulation erhalten) [e] Korrelationsfaktor R^2 für den Fit zwischen berechneten und experimentell bestimmten RDCs [f] $\cos \beta_{gen.}$ beschreibt den Winkel zwischen den beiden Alignmenttensoren.

Die drei Eulerwinkel α , β und γ beschreiben die Orientierung des Analyten in der flüssigkristallinen Phase bezogen auf das statische Magnetfeld B_0 . Wie in Tabelle 4-11 zu erkennen, unterscheiden sich die ermittelten Eulerwinkel insbesondere α und β für die beiden Enantiomere deutlich. Um allerdings eine wirkliche Aussage über die unterschiedliche Orientierung für die beiden Enantiomere zu erhalten, betrachtet man den cosinus des sogenannten *generalized angle* β ($\cos \beta_{gen.}$). $\beta_{gen.}$ beschreibt den Winkel zwischen den beiden

5D-Matrizen der betrachteten Alignmenttensoren und wird entsprechend Gleichung 17 erhalten^[96].

$$\cos \beta_{gen.} = \frac{\langle A^{(1)} | A^{(2)} \rangle}{[A^{(1)}][A^{(2)}]} \quad (17)$$

Der Wert von $\cos \beta$ bezieht sich auf den Winkel zwischen den Alignmenttensoren und dient der Quantifizierung der Enantiodifferenzierung. Ein Wert von 1 bedeutet, die Tensoren wären identisch und es würde keine Enantiodifferenzierung vorliegen. Der Wert von 0.45 für $\cos \beta$ zeigt, dass die beiden Enantiomere in *poly-83* eine deutlich unterschiedliche Orientierung aufweisen. In Abbildung 4-30 sind die entsprechenden Eigenvektoren der Alignmenttensoren der beiden Enantiomere nochmals in einer dreidimensionalen Darstellung wiedergegeben. Hier wird deutlich, wie stark sich die Orientierung der beiden Enantiomere in der flüssigkristallinen Phase von *poly-83* unterscheiden.

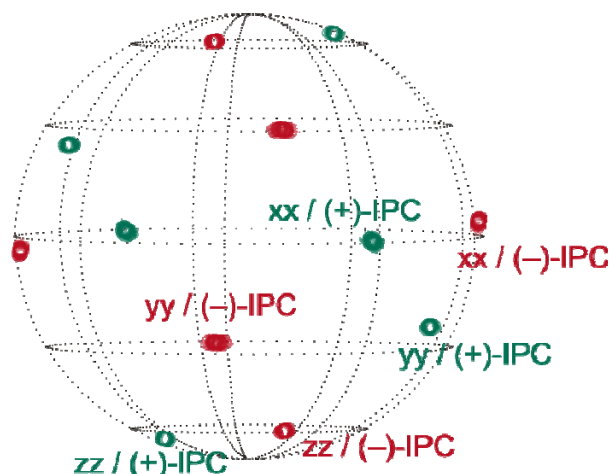


Abbildung 4-30: Dreidimensionale Darstellung der Eigenvektoren der Alignmenttensoren von (+)IPC (grün) und (-)IPC (rot).

Insgesamt ergeben die Untersuchungen an den beiden Enantiomeren von Isopinocampheol, dass sich die flüssigkristallinen Phasen von *poly-83* in Chloroform als enantiomeren-differenzierendes Orientierungsmedium für die NMR-Spektroskopie eignen. Damit ist *poly-83* nach PPEMG^[126] das zweite nichtpeptidische, enantiodifferenzierende, flüssigkristalline Orientierungsmedium.

4.3.2 Vergleich der Orientierungseigenschaften von *poly-83* mit anderen bekannten flüssigkristallinen Orientierungsmedien

Bisher sind nur wenige flüssigkristalline Phasen als chirale Alignmentmedien zur Enantiodifferenzierung in der Literatur beschrieben. Hierzu zählen nahezu ausschließlich die

flüssigkristallinen Phasen der polypeptidischen Verbindungen PBLG, PELG und PCBL, die von Courtieu und Lesot sehr ausführlich in Bezug auf ihre enantiodifferenzierenden Eigenschaften untersucht worden sind^[99, 150]. In neueren Untersuchungen haben Thiele und Marx das Ausmaß der Enantiodifferenzierung sowie Möglichkeiten, die mittlere Orientierung von PBLG zu beeinflussen, näher untersucht^[146-147]. Vor kurzem wurden von Reggelin *et al.* Untersuchungen zu den Orientierungseigenschaften des ersten nicht peptidischen Orientierungsmediums des Polyguanidins PPEMG veröffentlicht^[126]. Ein Vergleich mit den literaturbekannten flüssigkristallinen Orientierungsmedien zeigt, dass die Eigenschaften von *poly-83* durchaus mit denen des bisher besten Mediums PBLG_{HMW} vergleichbar sind, sie bezüglich der Enantiodifferenzierung sogar bei weitem übertrifft (Tabelle 4-12).

Tabelle 4-12: Vergleich der Orientierungseigenschaften von PBLG_{HMW}, PPEMG und *poly-83* in Chloroform-d₁.

	$\Delta\nu_Q$ [Hz] ^a	N ^b	D _a [10 ⁻⁴] ^c	R ^{2d}	α^e	β^e	γ^e	cos $\beta_{\text{gen.}}$ ^f
(+) IPC PPEMG	1258	9	21.7	0.946	56.1 ±1.4	96.6 ±0.4	141.1 ±0.5	0.938
(-) IPC PPEMG	1210	9	27.0	0.924	-175.9 ±12.8	78.3 ±0.9	-34.0 ±0.7	
(+) IPC PBLG _{HMW}	213	11	5.7	0.998	73.4 ±0.3	81.3 ±0.1	141.1 ±0.1	0.991
(-) IPC PBLG _{HMW}	214	11	4.9	0.997	73.3 ±0.4	77.4 ±0.2	141.7 ±0.2	
(+) IPC <i>poly-83</i>	34	11	3.4	0.996	151.2 ±6.0	24.4 ±0.8	-123.5 ±1.3	0.445
(-) IPC <i>poly-83</i>	29	11	3.1	0.998	-102.5 ±1.8	58.7 ±0.4	-128.9 ±0.4	

[a] Quadrupolaufspaltung [b] Anzahl der für die Rechnung verwendeten RDCs [c] Axiale Komponente des Alignmenttensors [d] Korrelationsfaktor R² für den Fit zwischen berechneten und experimentell bestimmten RDCs [e] Eulerwinkel (der angegebene Fehler wurde durch eine Monte-Carlo-Simulation erhalten) [f] cos $\beta_{\text{gen.}}$ beschreibt den Winkel zwischen den beiden Alignmenttensoren.

Poly-83 besitzt im Vergleich zu dem Polyguanidin PPEMG eine ähnlich hohe kritische Konzentration C_{krit.} von über 15w/w% gegenüber 25w/w% für PPEMG in Chloroform. Die Spektrenqualität jedoch ist im Sinne des Signal-Rausch-Verhältnisses und der Halbwertsbreite der Analytsignale deutlich besser. Auch zeigt das IPC in der flüssigkristallinen Phase von *poly-83* keine starken Kopplungen, was auf den geringeren Orientierungsgrad verglichen mit PPEMG zurückzuführen ist. Dies hat zur Folge, dass alle 11 RDCs von IPC bei der Verwendung einer flüssigkristallinen Phase von *poly-83* zugänglich sind. Vergleicht man die

axiale Komponente des Alignmenttensors (D_a) für IPC, so zeigt sich, dass die Stärke der induzierten Ordnung bei der Verwendung von *poly-83* drastisch niedriger ist als bei PPEMG. Die axiale Komponente ist sogar geringer als bei PBLG_{HMW} , welches allerdings eine deutlich geringere kritische Konzentration $C_{\text{krit.}}$ besitzt.

Somit ist in Bezug auf Spektrenqualität und damit Zugang zu den RDCs *poly-83* mindestens vergleichbar mit PBLG_{HMW} (Abbildung 4-31). Einziger Nachteil im Vergleich zum PBLG_{HMW} ist das Vorhandensein von Polymerrestsignalen im Spektrum aufgrund des Decylrestes.

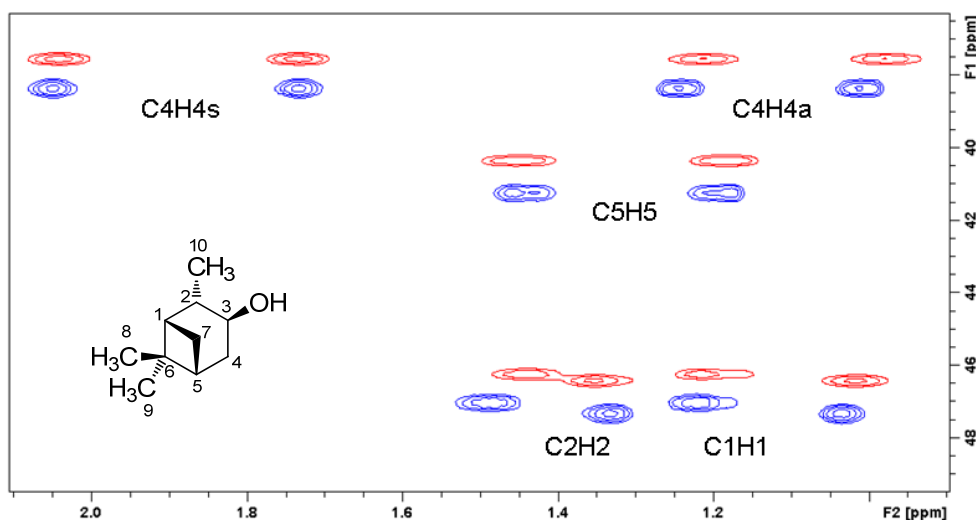


Abbildung 4-31: Ausschnitt aus CLIP-HSQC-Spektren von (+)IPC in Chloroform (in blau) in *poly-84* und zum Vergleich ein Spektrum in PBLG_{HMW} (in rot) gemessen.

In Abbildung 4-32 sind die entsprechenden Eigenvektoren der Alignmenttensoren der beiden Enantiomere in einer dreidimensionalen Darstellung für die Messungen in PPEMG, PBLG_{HMW} und *poly-83* wiedergegeben. Hier wird deutlich, wie groß der Fehler für die Orientierung in PPEMG ist und wie gering der Unterschied in der Orientierung der beiden Enantiomere in PBLG_{HMW} ist. Dies wird bei Betrachtung des Wertes für $\cos \beta_{\text{gen.}}$ noch deutlicher. So zeigen PPEMG und PBLG mit Werten nahe 1 nahezu keine Enantiodifferenzierung und nur *poly-83* weist ein deutliche enantiodifferenzierendes Verhalten auf.

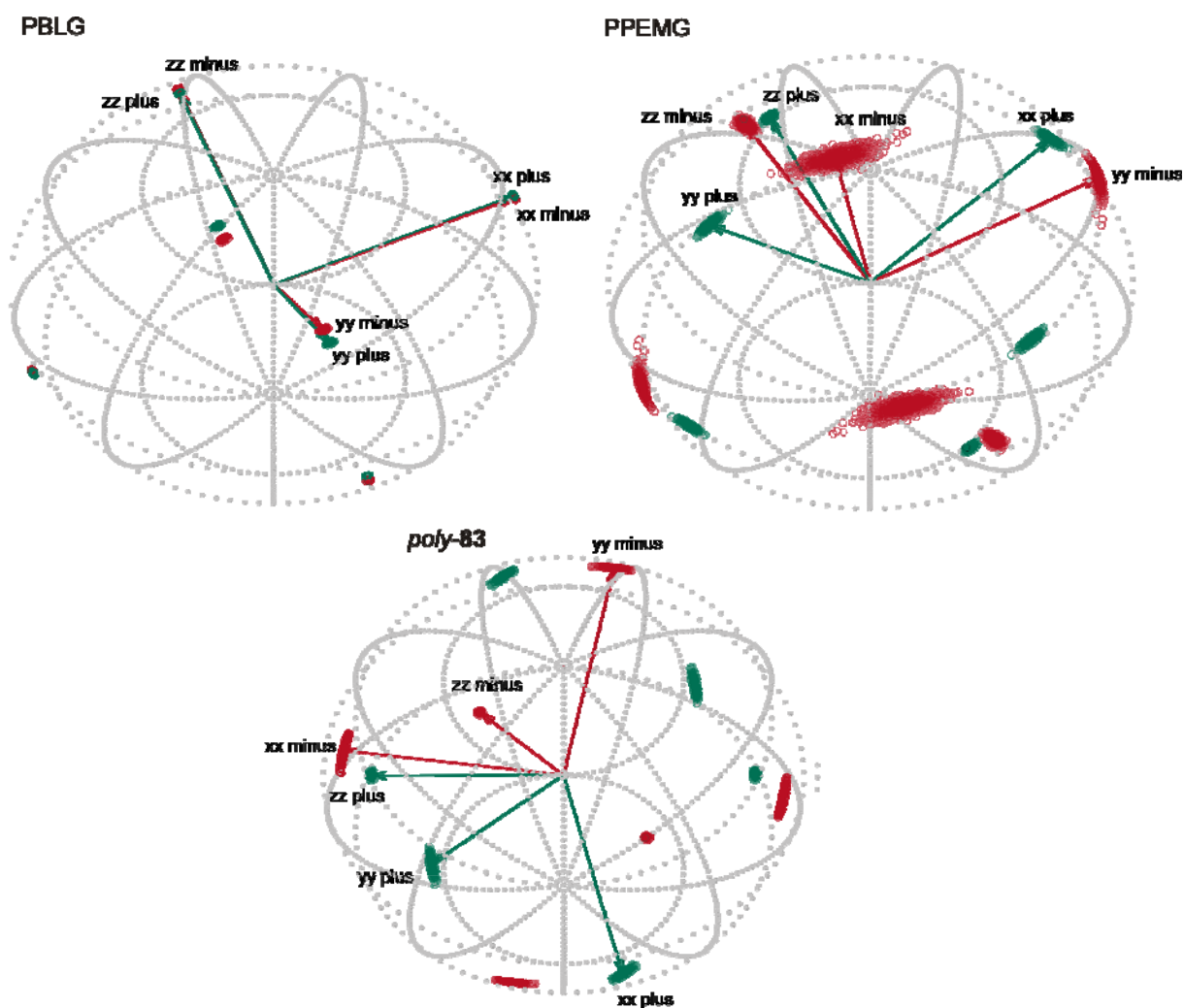


Abbildung 4-32: Dreidimensionale Darstellung der Eigenvektoren der Alignmenttensoren von (+)IPC (grün) und (-)IPC (rot), für PPEMG, PBLG und *poly-83*.

Eine weitere wichtige Erkenntnis liegt darin, dass in beiden Medien unterschiedliche Orientierungen vorliegen, so dass man durch die Verwendung beider Medien für den gleichen Analyten komplementäre Informationen erhalten werden können.

4.3.3 Bestimmung der RDCs von Isopinocampheol in *poly-83* bei unterschiedlichen Temperaturen

Wie in Kapitel 4.2.4 beschrieben, verhält sich die Quadrupolaufspaltung von Chloroform- d_1 in *poly-83* im Bereich zwischen 293 und 303 K temperaturabhängig.

Daher sollte nun untersucht werden, ob sich die Orientierungseigenschaften des Mediums ebenfalls mit der Temperatur verändern. Es wurden CLIP-HSQC-Spektren von (+)IPC in einer flüssigkristallinen Phase in Chloroform- d_1 bei unterschiedlichen Temperaturen gemessen. In Abbildung 4-33 sind Auschnitte aus diesen Spektren bei 293 K, 298 K und 303 K dargestellt. Man sieht eine deutliche Abnahme der Gesamtkopplung T_{C-H} mit

steigender Temperatur, die Signalform dagegen verändert sich mit der Temperatur nicht. Alle aus den Spektren erhaltenen RDCs sind in Tabelle 4-13 aufgeführt.

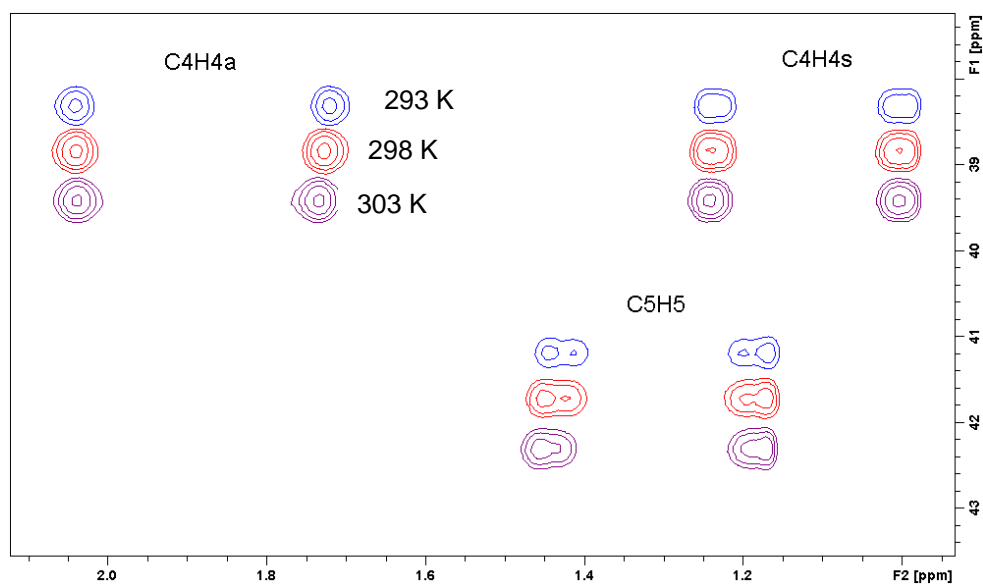


Abbildung 4-33: Ausschnitt aus dem Clip-HSQC-Spektrum von (+)IPC mit den Signalen von C4H4 und C5H5 bei 293 K (blau), 298 K (rot), 303 K (violett).

Tabelle 4-13: Vergleich der RDCs einer (+)IPC Probe bei unterschiedlichen Temperaturen in Chloroform-d₁. Alle Angaben in [Hz].

		293 K	298 K	303 K
$\Delta\nu_Q$		42.9	33.3	25.0
C-Atom	H-Atom	$^1D_{C-H}$ [Hz]		
C1	H1	5.75	4.80	3.60
C2	H2	4.80	4.10	3.15
C3	H3	10.35	9.00	7.60
C4	H4s	17.05	15.40	13.05
	H4a	-4.65	-4.15	-3.45
C5	H5	-11.20	-10.50	-8.75
C7	H7s	1.80	1.45	0.70
	H7a	-6.15	-6.00	-5.35
C8	H8	-0.52 ^a	-0.60 ^a	2.15
C9	H9	0.85 ^a	0.81 ^a	-2.70
C10	H10	-0.49 ^a	-0.42 ^a	1.35

In Abbildung 4-34 sind alle erhaltenen RDCs bei drei unterschiedlichen Temperaturen aufgetragen. Erwartungsgemäß kann eine Verringerung der RDCs mit steigender Temperatur beobachtet werden.

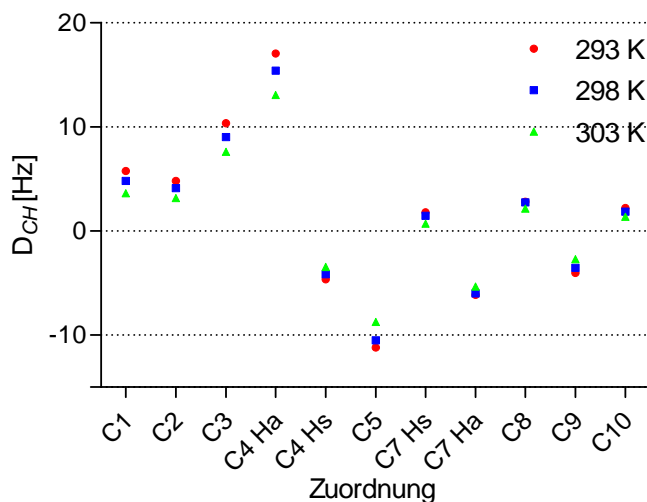


Abbildung 4-34: Auftragung der RDCs (D_{CH}) von (+)IPC in *poly-83* bei 293 K (rot), 298 K (blau), 303 K (grün).

In Abbildung 4-35 sind beispielhaft verschiedene Kopplungen bei den unterschiedlichen Temperaturen aufgetragen. Eine lineare Abnahme der residularen Kopplung mit steigender Temperatur im beobachteten Bereich ist hier deutlich zu erkennen.

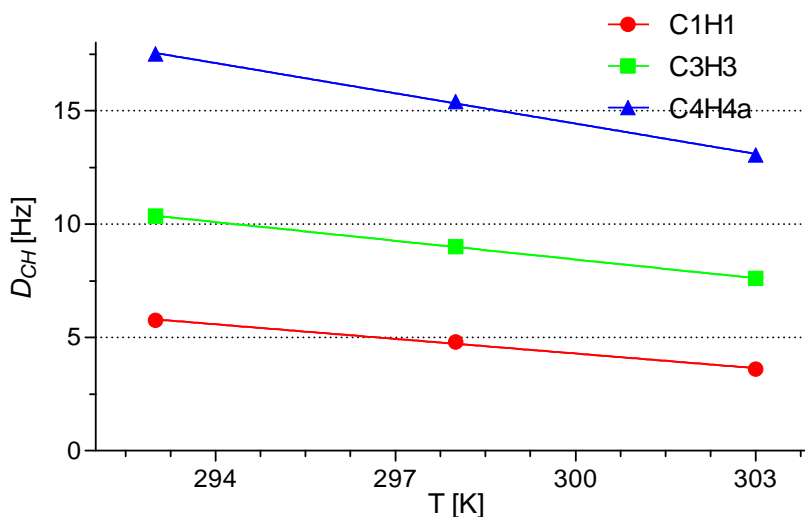


Abbildung 4-35: Auftragung der RDCs für ausgewählte Kopplungen bei unterschiedlichen Temperaturen.

Um die Orientierungseigenschaften bei den unterschiedlichen Temperaturen zu untersuchen, wurden die Alignmenttensoren berechnet. Die axiale Komponente D_a und damit die Stärke

der Orientierung nehmen wie erwartet mit steigender Temperatur ab. Der Korrelationsfaktor R^2 ist für alle Temperaturen sehr gut (Tabelle 4-14).

Tabelle 4-14: Vergleich der Orientierungseigenschaften von (+)IPC bei drei unterschiedlichen Temperaturen in *poly-83*.

	N^a	$D_a^b [10^{-4}]$	α^c	β^c	γ^c	R^{2d}
293 K	10	4.2	151.2 ± 3.0	24.7 ± 0.4	-125.8 ± 0.8	0.995
298 K	10	3.7	151.9 ± 2.8	23.3 ± 0.3	-127.5 ± 0.9	0.996
303 K	10	3.0	167.3 ± 4.0	24.0 ± 0.4	-133.0 ± 1.1	0.991

[a] Anzahl der für die Rechnung verwendeten RDCs [b] Axiale Komponente des Alignmenttensors [c] Eulerwinkel (der angegebene Fehler wurde durch eine Monte-Carlo-Simulation erhalten) [d] Korrelationsfaktor R^2 für den Fit zwischen berechneten und experimentell bestimmten RDCs .

Die in Tabelle 4-14 aufgeführten Eulerwinkel divergieren leicht, weshalb ein direkter Vergleich der Tensoren untereinander wiederum mit Hilfe von $\cos \beta_{\text{gen.}}$ durchgeführt wurde^[151]. Dieser Vergleich zeigt, dass die Tensoren nahezu alle identisch und damit temperaturunabhängig sind, es also nur einen geringen Einfluss der Temperatur auf die Ausrichtung des Analyten gibt (Tabelle 4-15).

Tabelle 4-15: Vergleich der Alignmenttensoren von (+)IPC bei unterschiedlichen Temperaturen mittels $\cos \beta_{\text{gen.}}$.

	293 K	298 K	303 K
293 K	1	0.999	0.993
298 K	0.999	1	0.995
303 K	0.993	0.995	1

In Abbildung 4-36 ist der Eigenvektorplot der Tensoren für (+)IPC bei den unterschiedlichen Temperaturen dargestellt. Die Tensoren unterscheiden sich wenig voneinander, lediglich bei 303 K kommt es zu einer merklichen allerdings immer noch sehr geringen Abweichung der xx-Komponente des Tensors.

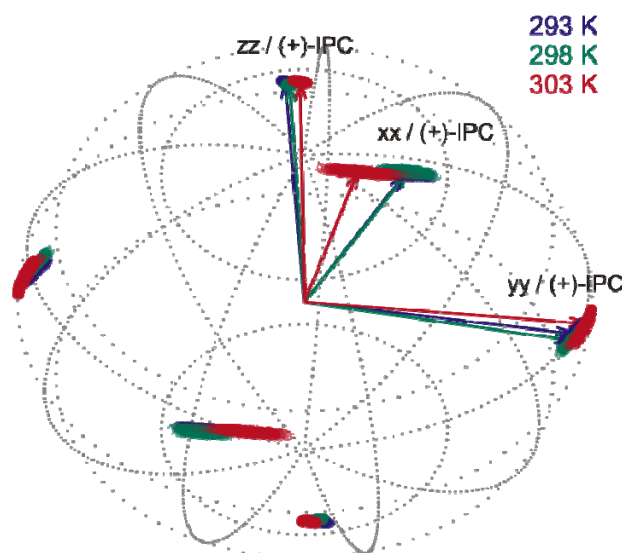


Abbildung 4-36: Dreidimensionale Darstellung der Eigenvektoren der Alignmenttensoren von (+)IPC in *poly-83* bei 293 K (blau), 298 K (grün), 303 K (rot).

Durch die Veränderung der Temperatur ist es in flüssigkristallinen Phasen von *poly-83* in Chloroform- d_1 möglich, die Quadrupolaufspaltung und somit auch die Stärke der Orientierung zu verändern. Diese Veränderung der Stärke der Orientierung hat dabei keinen merklichen Einfluss auf die Orientierung des Analyten. Somit ist *poly-83* ein thermisch skalierbares Orientierungsmedium.

4.3.4 Bestimmung der RDCs von Isopinocampheol in *poly-83* in unterschiedlichen Lösungsmitteln

Wie in Kapitel 4.2.4 beschrieben, ist es möglich, auch in Toluol- d_8 und Tetrachlorkohlenstoff lyotrop flüssigkristalline Phasen von *poly-83* zu erzeugen. Aus diesem Grunde wurden die Orientierungseigenschaften von (+)IPC in *poly-83* mit Toluol- d_8 und Tetrachlormethan als Lösungsmittel untersucht.

In Abbildung 4-37 ist in blau ein Ausschnitt aus einem CLIP-HSQC Spektrum von (+)IPC in einer flüssigkristallinen Phase von *poly-83* bei (14.6w/w%) in Tetrachlorkohlenstoff dargestellt. Zum Vergleich ist in rot das Spektrum in einer flüssigkristallinen Phase in Chloroform- d_1 abgebildet. Die Signale des Spektrums in Tetrachlorkohlenstoff sind verbreitert und teilweise durch starke Kopplungen aufgespalten. Daher ist die Auswertung im Vergleich mit dem Spektrum in Chloroform- d_1 erschwert.

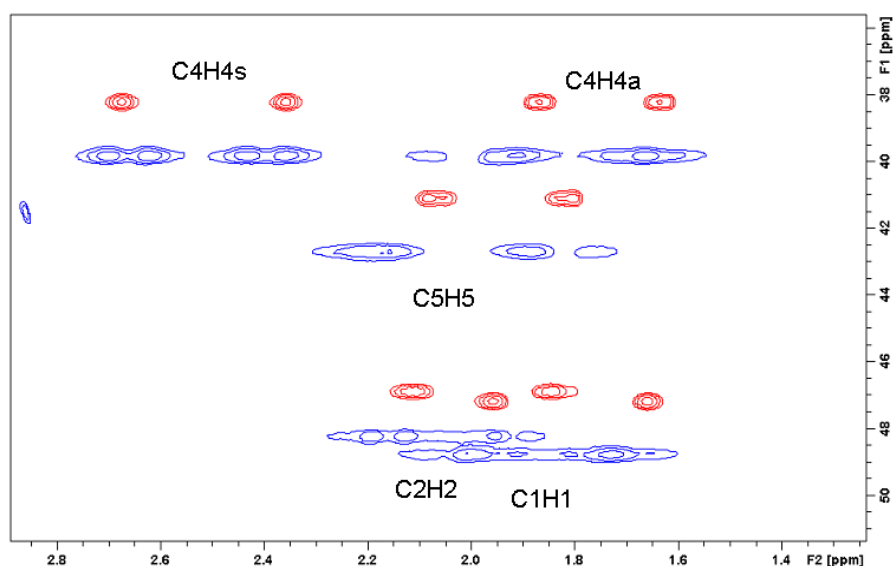


Abbildung 4-37: Ausschnitt aus CLIP-HSQC-Spektren von (+)IPC in flüssigkristallinen Phasen von Tetrachlormethan (14.6w/w%) (blau) und in einer flüssigkristallinen Phase in Chloroform-d₁ (20 w/w%; rot).

In Abbildung 4-38 ist in blau ein Ausschnitt eines CLIP-HSQC-Spektrums von (+)IPC in einer flüssigkristallinen Phase von *poly-83* (20.3w/w%) in Toluol-d₈ gezeigt. Als Vergleich dient das entsprechende Spektrum in einer flüssigkristallinen Phase in Chloroform-d₁. Die Signale des Spektrums in Toluol-d₈ sind verbreitert. Das Signal-Rausch-Verhältnis ist im Vergleich zum Spektrum in Chloroform-d₁ verschlechtert, wodurch die Auswertung ebenfalls im Vergleich zu Chloroform-d₁ erschwert ist.

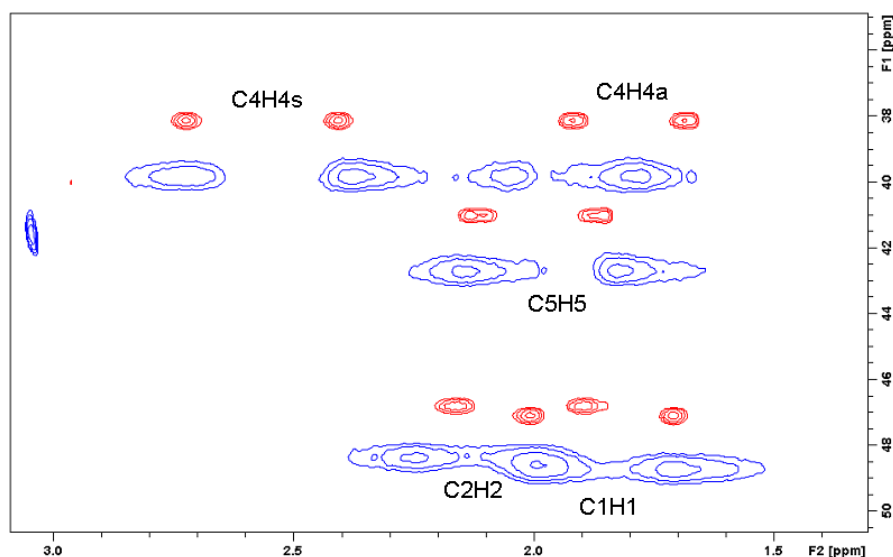


Abbildung 4-38: Ausschnitt aus einem CLIP-HSQC-Spektren von (+)IPC in Toluol-d₈ (blau) und Chloroform-d₁ (rot).

Zunächst wurden die Kopplungen für den isotropen Fall bestimmt. Die anschließende Auswertung der anisotropen Spektren ist aufgrund der verbreiterten Signale erschwert. Daher

sind nicht alle Signale auswertbar. In Tabelle 4-16 sind die Werte für die Probe in Tetrachlorkohlenstoff und Toluol-d₈ aufgeführt.

Tabelle 4-16: Kopplungen von (+)IPC in *poly-83* in Tetrachlormethan und Toluol-d₈ bei Quadrupolaufspaltung von 250 bzw. 38 Hz.

C-Atom	H-Atom	<i>isotrop</i>		<i>anisotrop</i>		
		¹ J _{C-H} [Hz]	¹ T _{C-H} [Hz]	<i>Toluol-D₈</i>	<i>Tetrachlormethan</i>	
				¹ D _{C-H} [Hz]	¹ T _{C-H} [Hz]	¹ D _{C-H} [Hz]
C1	H1	141.6	142.1	0.6	131.1	-5.3
C2	H2	127.1	129.4	1.1	nicht auswertbar	
C3	H3	141.4	154.9	6.8	173.3	16.0
C4	H4s	126.3	185.5	29.5	144.8	9.3
	H4a	127.6	132.1	2.8	109.1	-9.3
C5	H5	141.7	162.6	11.0	169.2	13.8
C8	H8	124.7	140.5	8.0	153.0	14.2
C9	H9	123.7	145.1	10.7	105.1	-9.3
C10	H10	124.9	109.6	-7.6	89.3	-17.8

Aus der Auftragung der RDCs von (+)IPC in Toluol-d₈, Tetrachlorkohlenstoff und Chloroform-d₁ ergibt sich eine deutliche Lösungsmittelabhängigkeit der Kopplungen. Dabei betrugen die Messfehler in Toluol-d₈ und Tetrachlormethan aufgrund der Spektrenqualität ca. 2-3 Hz, in Chloroform-d₁ dagegen 0.5 Hz. Beim Vergleich der in unterschiedlichen Lösungsmitteln gemessenen RDCs sind deutliche Unterschiede zu erkennen (Abbildung 4-39).

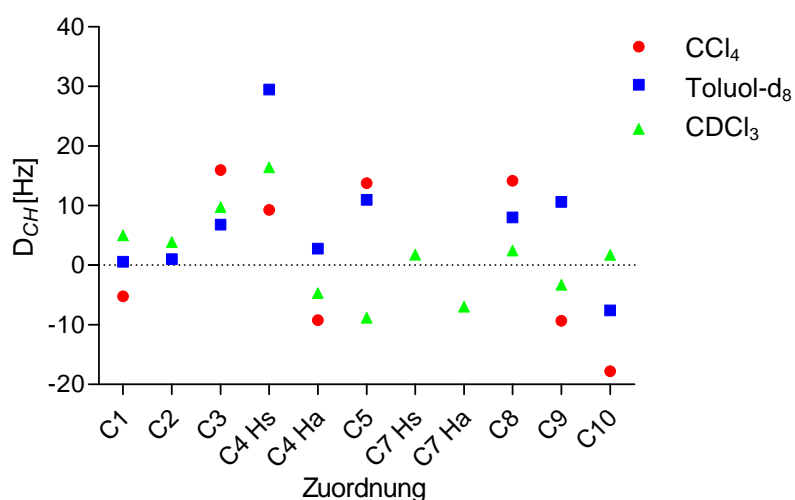


Abbildung 4-39: Auftragung der RDCs von (+)IPC gemessen in Tetrachlormethan (rot), Toluol-d₈ (blau) und Chloroform-d₁ (grün).

Diese Unterschiede konnten durch die Berechnung der Alignmenttensoren anschaulich gemacht werden. Die Eulerwinkel unterschieden sich stark in den unterschiedlichen Lösungsmitteln. Durch die schlechtere Spektrenqualität in Toluol-d₈ und Tetrachlormethan konnten nicht alle möglichen Kopplungen ausgewertet werden. Der Korrelationskoeffizient R^2 ist für Tetrachlormethan ähnlich gut wie für Chloroform-d₁. In Toluol-d₈ dagegen ist er erheblich schlechter. Die axiale Komponente des Alignmenttensors D_a und damit die Stärke der Orientierung sind in beiden Lösungsmitteln größer als in Chloroform-d₁. Die Orientierung in Toluol-d₈ ist sogar erheblich größer, was starke Kopplungen zur Folge hat. Durch die starken Kopplungen sind einige Signale gar nicht, bzw. die meisten mit einem größeren Fehler auszuwerten, was wiederum zu einem schlechteren Wert von R^2 führt (Tabelle 4-17). Diese Beobachtungen können dadurch erklärt werden, dass es sich bei Toluol um ein stark apolares Lösungsmittel handelt. Zwischen dem polaren Analyten und den polaren Seitenketten des Polymers treten unter diesen Bedingungen stärkere Wechselwirkungen als im polareren Chloroform auf. Dies wiederum führt zu einer stärkeren Orientierung und damit stärkeren Kopplungen im Analyten.

Tabelle 4-17: Vergleich der Orientierungseigenschaften von (+)IPC in drei unterschiedlichen Lösungsmitteln in *poly-83*.

	N ^a	D _a ^b [10 ⁻⁴]	α^c	β^c	γ^c	R ^{2d}
Tetrachlormethan	8	6.4	176.6 ± 4.1	76.5 ± 2.2	-23.5 ± 1.4	0.971
Toluol-d₈	9	10.9	-92.1 ± 2.4	74.6 ± 0.6	-44.9 ± 0.7	0.713
Chloroform-d₁	11	3.4	151.2 ± 6.0	24.4 ± 0.8	-123.5 ± 1.3	0.996

[a] Anzahl der für die Rechnung verwendeten RDCs [b] Axiale Komponente des Alignmenttensors [c] Eulerwinkel [d] Korrelationsfaktor R² für den Fit zwischen berechneten und experimentell bestimmten RDCs.

In Abbildung 4-40 sind die Eigenvektoren von (+)IPC in Tetrachlormethan und Toluol-d₈ dargestellt. Im Vergleich zu den Orientierungen in Chloroform-d₁ sieht man deutlich größere Varianzen in den Tensoren. Der direkte Vergleich der Tensoren zeigt, dass sich die Orientierung des Analyten in Tetrachlormethan deutlich von dem in Toluol-d₈ unterscheidet.

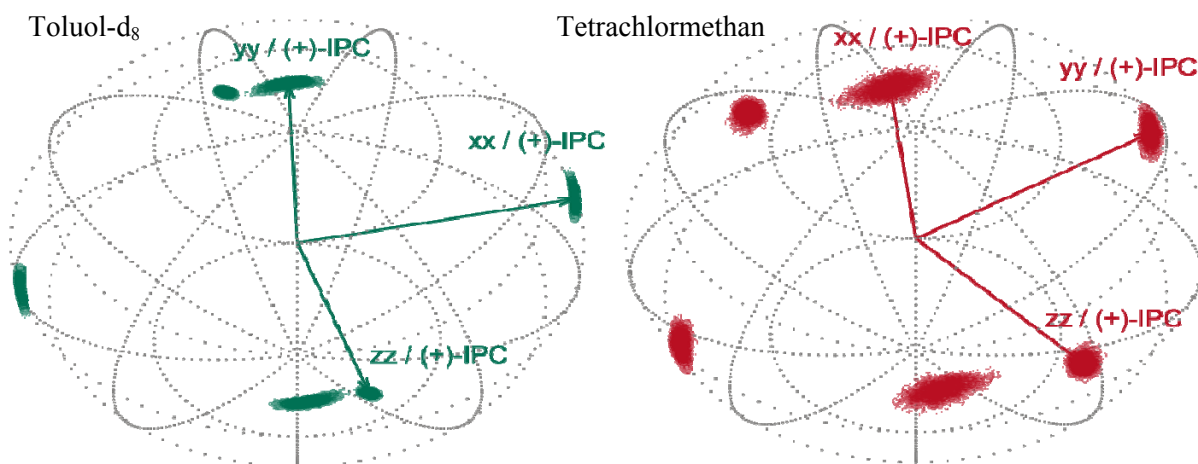


Abbildung 4-40: Dreidimensionale Darstellung der Eigenvektoren der Alignmenttensoren von (+)IPC in *poly-83* in Toluol-d₈ (grün) und Tetrachlormethan (rot).

Zur Quantifizierung der Orientierungsunterschiede wurde wiederum ein Vergleich der Werte für $\cos \beta_{\text{gen.}}$ durchgeführt (Tabelle 4-18). Dabei bestätigen sich die großen Unterschiede zwischen den einzelnen Lösungsmitteln.

Tabelle 4-18: Vergleich der Alignmenttensoren von (+)IPC unterschiedlichen Lösungsmitteln mittels $\cos \beta_{\text{gen.}}$

	Chloroform	Toluol	Tetrachlormethan
Chloroform-d₁	1	0.216	0.481
Toluol-d₈	0.216	1	0.737
Tetrachlormethan	0.481	0.737	1

Die flüssigkristallinen Phasen von *poly-83* in Toluol- d_8 und Tetrachlormethan eignen sich ebenfalls als Orientierungsmedium für die NMR-Spektroskopie. Im Vergleich zu derjenigen in Chloroform- d_1 ist die Orientierung von IPC bei den bisher untersuchten Konzentrationen stärker und die Spektren dadurch komplexer. Die Auswertung der RDCs ergibt eine signifikant unterschiedliche Ausrichtung des Analyten in den unterschiedlichen Lösungsmitteln. Somit ist es möglich, mit *poly-83* durch Messungen in unterschiedlichen Lösungsmitteln die vierfache Degeneration der Analytorientierungen, bedingt durch die vielwertige Natur der Winkelabhängigkeit, die dipolaren Wechselwirkungen aufzulösen.

4.3.5 Bestimmung der RDCs von Strychnin in *poly-83*

Nach den Versuchen an Isopinocampheol IPC wurde Strychnin als Analyt eingesetzt, um die Eignung von *poly-83* zur Untersuchung komplexerer Moleküle zu testen (Abbildung 4-41). Strychnin wurde ausgewählt, da es sich um ein konformationell stark eingeschränktes Molekül handelt, welches potentiell die Bestimmung einer großen Anzahl von RDCs erlaubt. Daneben ist es enantiomerenrein kommerziell verfügbar und in der Literatur gut beschrieben^[90a, 110, 152].

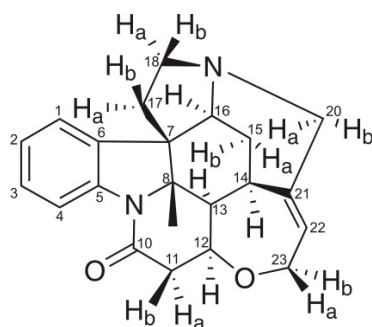


Abbildung 4-41: Struktur von Strychnin mit entsprechender Nummerierung der Atome.

Für eine erfolgreiche Auswertung der RDCs von Strychnin wurden zunächst die isotropen skalaren Kopplungen $^1J_{C-H}$ bestimmt. Die ^{13}C - und 1H -chemischen Verschiebung von Strychnin und die isotropen skalaren Kopplungen sind in (Tabelle 4-19) aufgeführt.

Strychnin wurde in einer 17.5w/w% flüssigkristallinen Phase von *poly-83* in Chloroform- d_1 mit einer Quadrupolaufspaltung von 53.1 Hz und 50 mg Analyt bei 300 K untersucht. Die Spektrenqualität ist in Bezug auf die Signalhalbwidths und dem Signal-Rausch-Verhältnis mit dem isotropen Spektrum vergleichbar. Aufgrund der guten Signaldispersion kommt es zu keiner Überlagerung von Analytensignalen und Polymerrestsignalen (Abbildung 4-42).

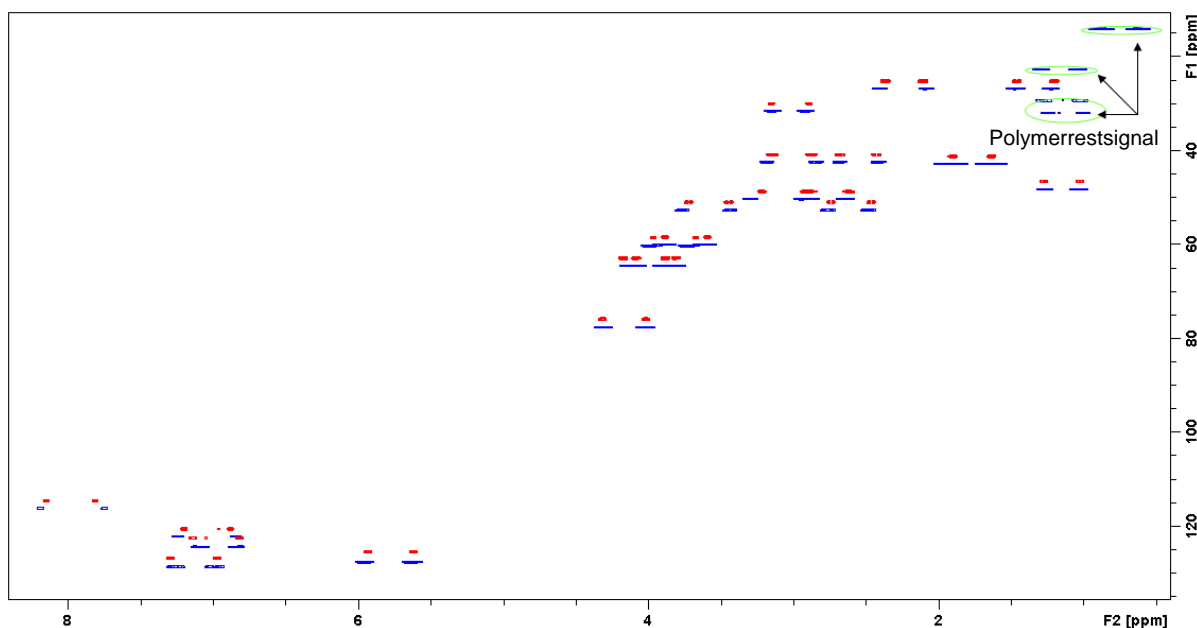


Abbildung 4-42: CLIP-HSQC-Spektrum von Strychnin in *poly-83* und Chloroform- d_1 (blau). Isotropes CLIP-HSQC-Spektrum von Strychnin (rot). Die Polymerrestsignale sind durch grüne Kreise markiert.

In Abbildung 4-43 ist ein vergrößerter Ausschnitt des Spektrums dargestellt, in dem man die Unterschiede in der Linienaufspaltung zwischen isotropen und anisotropen Spektrum deutlich sieht. Auch ist eine nur leichte Signalverbreiterung im anisotropen gegenüber dem isotropen Spektrum und der damit verbundene leichte Intensitätsverlust zu erkennen.

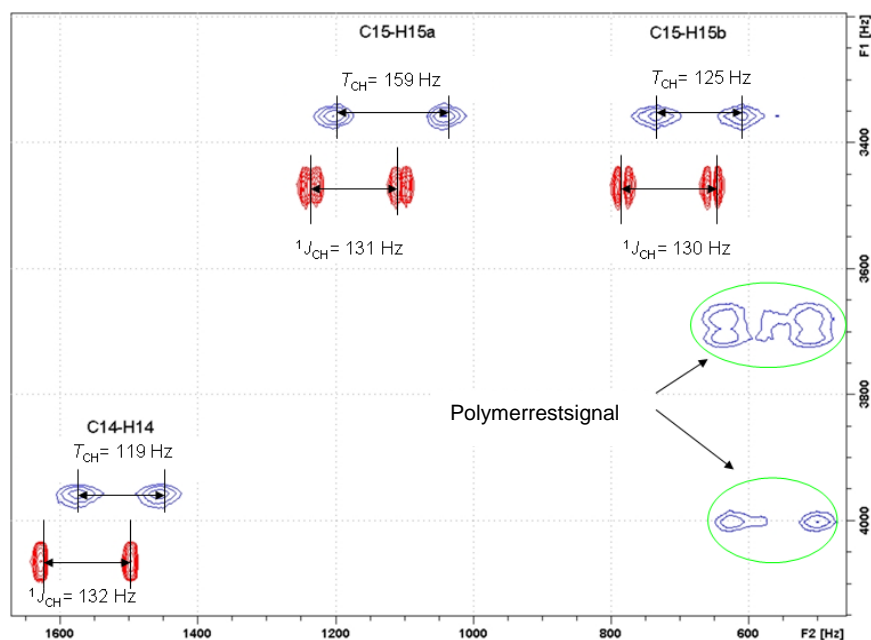


Abbildung 4-43: Vergleich des isotropen Spektrums (rot) und des anisotropen Spektrums (blau) einiger ausgewählter Signale von Strychnin.

Aufgrund der exzellenten Spektrenqualität war es möglich, nahezu alle Kopplungen auszuwerten, so dass 17 von 22 möglichen RDCs zur Bestimmung der Struktur zur Verfügung standen (Tabelle 4-19).

Tabelle 4-19: Kopplungen von Strychnin in *poly-83* in Chloroform- d_1 bei einer Quadrupolaufspaltung von 53.1 Hz und 300 K.

H-Atom	C-Atom	$\delta(^1\text{H})$	$\delta(^{13}\text{C})$	$^1J_{C-H}$	T_{C-H} [Hz]	D_{C-H} [Hz]
C3	H3	7.26	128.7	158.5	133.2	-12.65
C22	H22	5.93	127.9	158.6	162.9	2.15
C2	H2	7.10	124.3	159.7	127.1	-16.3
C1	H1	7.17	122.3	158.3	200.6	21.15
C4	H4	8.09	116.3	168.3	219.4	25.55
C12	H12	4.29	77.6	148.9	143.4	-2.75
C23	H23a	4.16	64.6	145.3	135.3	-5.00
	H23b	4.07	64.6	137.0	142.7	2.85
C16	H16	3.99	60.3	146.5	132.6	-6.95
C8	H8	3.87	60.0	144.8	139.2	-2.80
C20	H20a	3.74	52.7	138.3	164.4	13.05
	H20b	2.77	52.7	138.1	138.8	0.35
C13	H13	3.25	50.4	124.8	118.7	-3.05
C17	H17a	2.89	50.4	133.0	133.3	0.15
	H17b	1.28	46.2	133.0	129.5	-1.75
C11	H11a	1.91	42.7	135.2	169.9	17.35
	H11b	1.91	42.7	125.6	132.8	3.60
C14	H14	3.13	42.5	131.0	118.6	-6.20
C15	H15a	2.67	42.5	130.9	159.4	14.25
	H15b	3.16	31.6	129.7	125.2	-2.25

Der aus den gemessenen RDCs und dem Strukturmodell berechnete Alignmenttensor zeigt eine hohe Übereinstimmung mit dem mit den vorhergesagten Werten. Um nun die Eigenschaften des *poly-83* einordnen zu können, wurde als Vergleich ein Tensor für Strychnin in PELG basierend auf Literaturdaten^[110] bestimmt (Tabelle 4-20). Es wurde PELG anstatt PBLG zum Vergleich herangezogen, da das Spektrum von Strychnin in PBLG nur 10 auswertbare RDCs lieferte^[90a]. Dagegen zeigte das PELG ein gut aufgelöstes Spektrum aus dem 19 RDCs extrahiert werden konnten^[110].

Der Korrelationsfaktor R^2 für die Werte aus *poly-83* ist etwas besser als für PELG. Daneben ist die axiale Komponente des Tensors in *poly-83* kleiner als in PELG und damit wie erhofft

der Grad der Orientierung schwächer. Die Eulerwinkel unterscheiden sich erheblich, so dass in *poly-83* eine deutlich andere Ausrichtung des Analyten vorliegt als in PELG.

Tabelle 4-20: Vergleich der Orientierungseigenschaften von Strychnin in PELG und *poly-83*.

	N ^a	D _a ^b [10 ⁻⁴]	α^c	β^c	γ^c	R ^{2d}	cos $\beta_{\text{gen.}}^e$
<i>Poly-83</i>	17	6.3	150.2 ± 0.5	50.5 ± 0.2	-19.7 ± 0.5	0.991	0.343
PELG	19	9.7	-49.9 ± 1.0	140.2 ± 0.6	-81.3 ± 0.9	0.988	

[a] Anzahl der für die Rechnung verwendeten RDCs [b] Axiale Komponente des Alignmenttensors
[c] Eulerwinkel [d] Korrelationsfaktor R² für den Fit zwischen berechneten und experimentell bestimmten RDCs. [e] cos $\beta_{\text{gen.}}$ beschreibt den Winkel zwischen den beiden Tensoren.

Ein Vergleich der Datenanpassungen für Strychnin in *poly-83* und PELG in Abbildung 4-44 zeigt in beiden Fällen eine hohe Übereinstimmung mit der gerechneten Struktur, wobei die Übereinstimmung für *poly-83* etwas besser ist als für PELG.

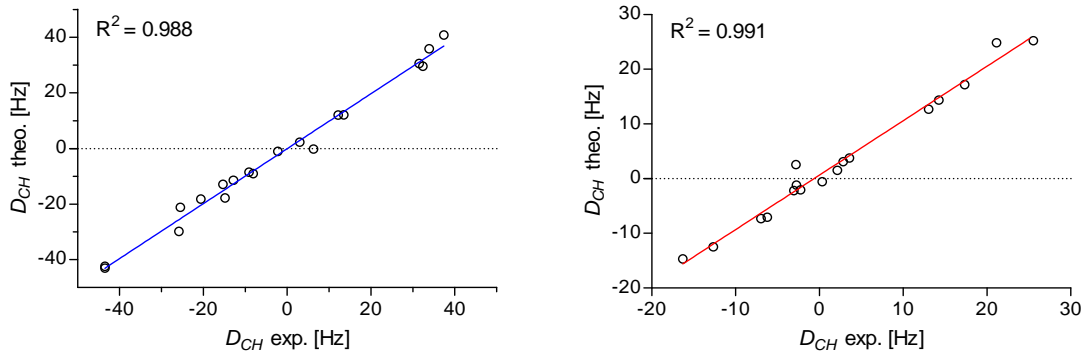


Abbildung 4-44: Darstellung der berechneten RDC $^1D_{CH}$ theo. als Funktion der gemessenen $^1D_{CH}$ exp. für Strychnin in PELG (blau, links) und *poly-83* (rot, rechts).

Wie schon anhand des Wertes für cos $\beta_{\text{gen.}}$ zu sehen, ergeben sich in beiden Medien unterschiedliche Ausrichtungen des Strychnins. In Abbildung 4-45 wird dies durch die graphische Repräsentation der jeweiligen Eigenvektoren der Saupe-Matrix besonders deutlich. Somit konnte klar gezeigt werden, dass *poly-83* eine andere Orientierung induziert als PELG. Damit können beide Orientierungsmedien komplementär zu einander verwendet werden, um so weitere Strukturinformationen zu erhalten.

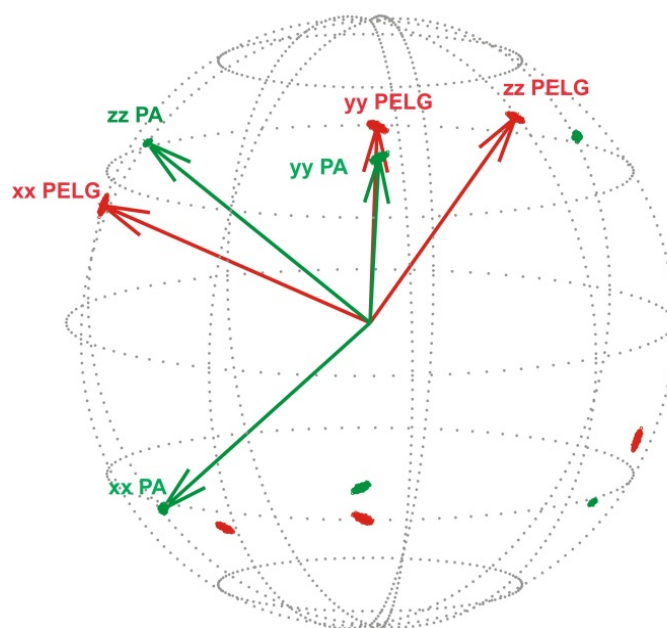


Abbildung 4-45: Dreidimensionale Darstellung der Eigenvektoren der Alignmenttensoren für Strychnin in *poly-83* (grün) und PELG (rot).

Die hier vorgestellten Messungen haben also ergeben, dass *poly-83* auch zur Untersuchung komplexerer Verbindungen wie Strychnin geeignet ist. Im Vergleich mit PELG führte *poly-83* zu einer schwächeren Orientierung des Analyten und damit zu einem besser aufgelösten Spektrum. Die daraus erhaltenen Daten ergaben somit eine bessere Übereinstimmung mit der berechneten Struktur gegenüber PELG.

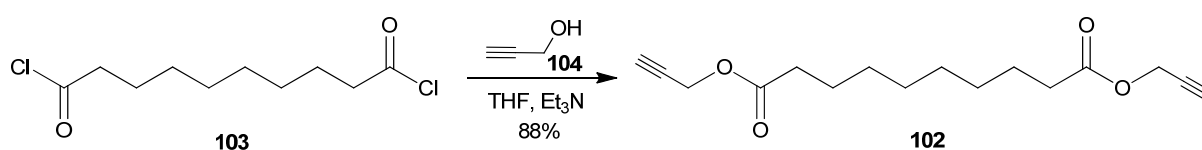
4.4 Versuche zur Synthese eines Gels auf Basis von *poly-83*

Im Rahmen dieser Arbeit sollten die enantiodifferenzierenden Eigenschaften der flüssigkristallinen Phase von *poly-83* (Kapitel 4.3) mit der stufenlos einstellbaren Stärke der Orientierung von quervernetzten Gelen (SAG-Gel; Kapitel 2.3.4.1) verbunden werden. Ein Gel, das als SAG-Gel eingesetzt werden soll, muss einige Anforderungen erfüllen: Zum einen muss es homogen sein, damit der Analyt an jeder Stelle des Gels die gleiche Induktion erfährt, zum anderen muss es einheitlich quellen, damit der Analyt an jedem Ort im Gel die gleiche Orientierung erfährt. Nur wenn diese Bedingungen erfüllt sind, kann ein enantiodifferenzierendes Gel als Orientierungsmedium genutzt werden. Ein solches quervernetztes Gel sollte nun auf Grundlage von *poly-83* synthetisiert werden. Für die Quervernetzung des Polymers wurden zwei unterschiedliche Wege getestet:

- Copolymerisation von **83** mit einem bifunktionellen Monomer
- Quervernetzung eines modifizierten Copolymers, strukturell ähnlich zu *poly-83*

4.4.1 Copolymerisation von **83** mit einem bifunktionellen Monomer

Die einfachste Möglichkeit, ein quervernetztes *poly-83* zu erhalten, ist eine Copolymerisation mit einem bifunktionellen Monomer ähnlich den Arbeiten von Nomura^[153]. Dazu wurde der literaturbekannte Decansäuredipropargylester **102** als bifunktionelles Monomer ausgewählt. Der Diester wurde dem Diamid auf Grund deutlicher besserer Löslichkeit bevorzugt. **102** wurde ausgehend vom kommerziell erhältlichen Sebacylchlorid **103** durch Umsetzung mit Propargylalkohol **104** erhalten (Schema 4-16).



Schema 4-16: Veresterung von Sebacylchlorid **103** mit Propargylalkohol **104** zur Synthese des bifunktionellen Monomers **102**.

Die Copolymerisation von **83** und **102** wurde entsprechend des etablierten Protokolls (Kapitel 4.1.1) durchgeführt.

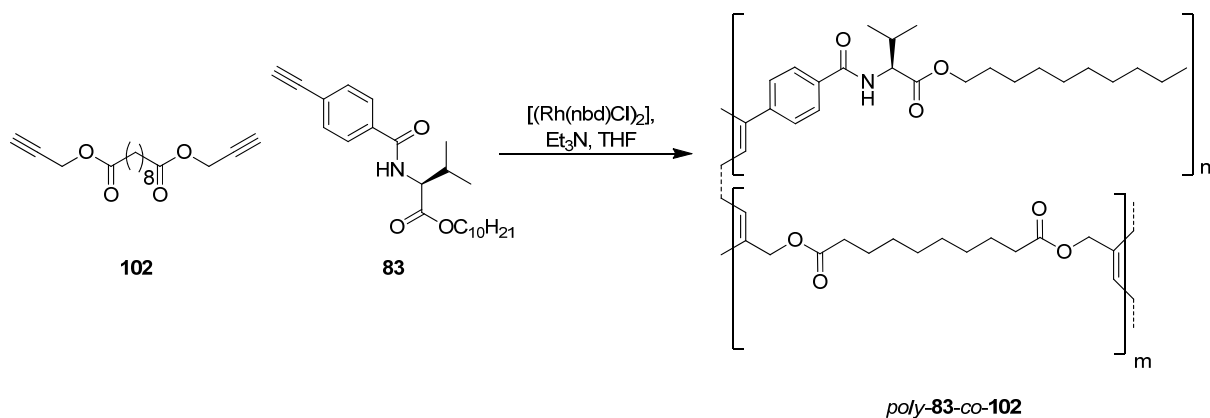


Abbildung 4-46: Copolymerisation von **102** und **83** entsprechend dem etablierten Protokoll zum Polymergel *poly-83-co-102*.

Die Polymerisation selbst verlief dabei gut, allerdings erhöhte sich die Viskosität der Reaktionslösung während der Polymerisation sehr schnell, wodurch sich die hinzugegebene Katalysatorlösung nicht gleichmässig in der Reaktionslösung verteilen konnte. Infolgedessen kam es zu zwei Problemen. Die entstehende Reaktionswärme konnte nicht schnell genug abgeführt werden, so dass es zur Blasenbildung im Gel aufgrund von verdampfendem Lösungsmittel kam. Des Weiteren war der Polymerisationsgrad innerhalb des Geles ungleichmässig (Abbildung 4-47).



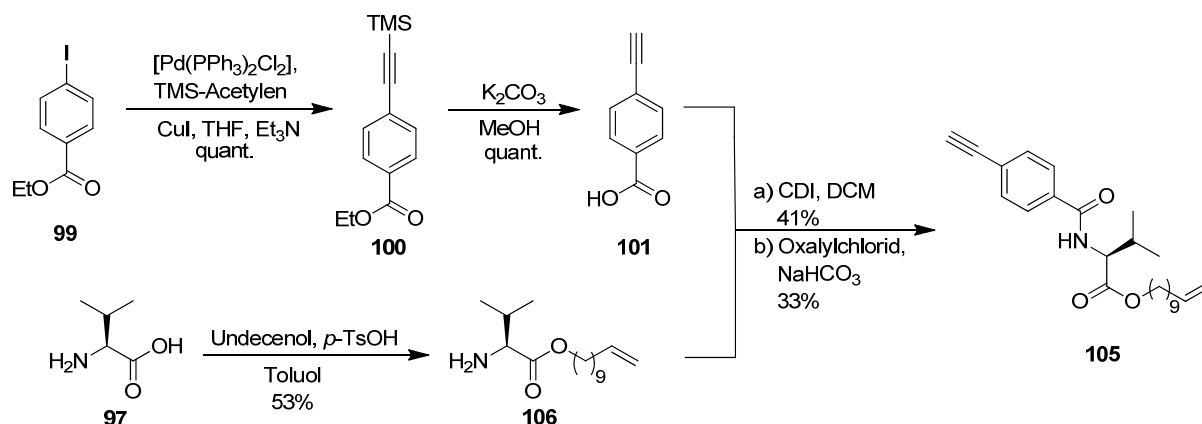
Abbildung 4-47: Ein mit Blasen durchsetztes Gel, erhalten aus der Copolymerisation von **83** und **102**.

Die so erhaltenen Gele waren aufgrund der ungleichmässigen Strukturen als SAG nicht verwendbar. Versuche, diese durch unterschiedliche Volumina an Lösungsmitteln oder Katalysator zu verbessern, schlugen fehl. Daher wurde nach weiteren Methoden zur Erzeugung von Gelen auf Basis von *poly-83* gesucht.

4.4.2 Quervernetzung durch Hydrosilylierung

Ein anderer Ansatz zur Quervernetzung ist die Verwendung eines modifizierten Monomers auf Basis von **83**, welches eine endständige Vinylgruppe besitzt. Diese können anschließend in einer Hydrosilylierungs-Reaktion quervernetzt werden. Dazu wurde als erstes das

modifizierte Monomer **105** analog zu der Synthese von **83** synthetisiert. Dabei wurde Undec-11-enol als Alkoholkomponente verwendet (Schema 4-17).



Schema 4-17: Synthese des Vinyl-funktionalisierten Monomers **105**.

Das so erhaltene Monomer **105** ließ sich ebenfalls unter den etablierten Bedingungen gut polymerisieren ($M_w = 2.58 \cdot 10^6$ g/mol; PDI 1.38). Neben *poly-105* wurde auch ein *poly-83-co-105* im Verhältnis 5 zu 1 synthetisiert. Beide Polymere konnten in guten Ausbeuten von 77% bzw. 83% erhalten werden. Die CD-Spektren der beiden Polymere entsprechen dem von *poly-83*, d.h. auch hier tritt eine helikale Überstruktur auf (Abbildung 4-48).

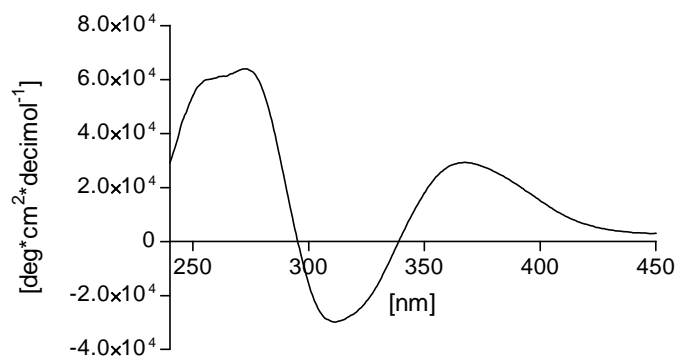
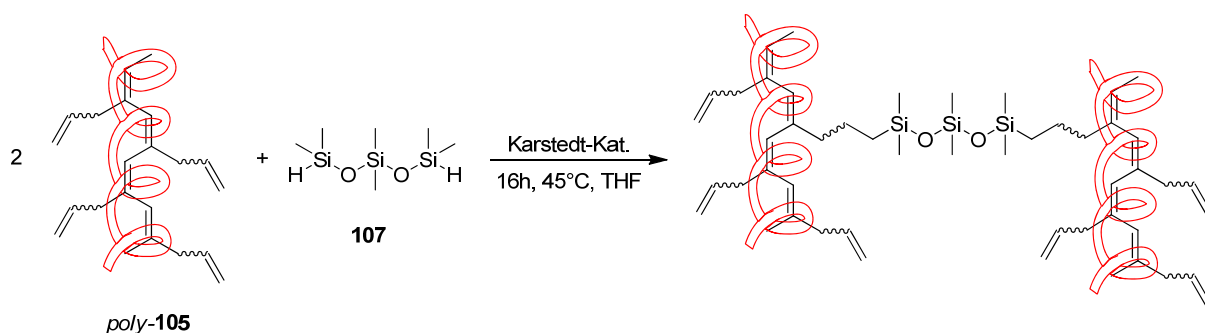


Abbildung 4-48: CD-Spektren von *poly-105* und *poly-83-co-105* in Tetrahydrofuran bei 20°C.

Die so erhaltenen Polymere wurden anschließend in einer Hydrosilylierung eingesetzt. Als Silan-Einheit wurde Hexamethyltrisiloxan **107** und als Katalysator der sogenannte Karstedt-Katalysator (Platin-divinyltetramethyldisiloxan) verwendet^[154].



Schema 4-18: Quervernetzung von *poly-105* mit Hexamethyltrisiloxan **107**.

Dieses Verfahren führte jedoch auch nicht zum gewünschten Erfolg. Während der Hydrosilylierung kam es nach Zugabe des Katalysators schnell zu einem starken Anstieg der Viskosität in der Reaktionslösung, dadurch konnte keine homogene Reaktionslösung erzeugt werden. Aufgrund der hohen Viskosität konnte wiederum die bei der Reaktion frei werdende Reaktionswärme nicht abgeführt werden, so dass sich erneut Blasen bildeten. Es wurden also nur Gele mit ungleichmässigen Quervernetzungsgrad und Gaseinschlüssen erhalten (Abbildung 4-49).



Abbildung 4-49: Ein durch Hydrosilylierung erhaltenes Gel von *poly-105*. Auf der linken Seite (dunkelgefärbt) ein Bereich hoher Katalysator-Konzentration (dadurch spröde), rechts ein weicherer (hellerer) Teil mit Gaseinschlüssen.

Zusammengefasst konnten Gele auf Basis von *poly-83* über zwei verschiedene Wege erhalten. Durch die Synthese eines bifunktionellen Monomers **102** war es möglich, im Rahmen einer Copolymerisation ein Gel zu erzeugen. Daneben konnte das Vinyl-funktionalisierte Monomer **105** nach Polymerisation durch Hydrosilylierung quervernetzt werden. Diese beiden Gele eigneten sich aber aufgrund von strukturellen Unregelmässigkeiten nicht für den Einsatz als Orientierungsmedium für die NMR-Spektroskopie.

5 Zusammenfassung und Ausblick

5.1 Zusammenfassung

Der Fokus dieser Arbeit lag auf zwei Anwendungsbereichen helikal chiraler Polyacetylene, als chiraler Induktor in der enantioselektiven Organokatalyse und als Orientierungsmedium in der NMR-Spektroskopie.

Hinsichtlich der Anwendung von Polyacetylenen in der Organokatalyse wurden zunächst verschiedene Polyacetylen-Monomere synthetisiert und diese nach dem *sergeant and soldier*-Prinzip polymerisiert. Anschließend wurde untersucht, ob sie helikale Strukturelemente ausbilden. Die Katalyseaktivität der Monomere und eines Polymers wurde getestet.

Ausgehend von literaturbekannten Monomeren wurde als erster Schritt im Arbeitskreis ein Polymerisationsverfahren für monosubstituierte Acetylene auf Basis von Rhodium-Katalysatoren etabliert. Anschließend wurden verschiedene nicht literaturbekannte Acetylenmonomere auf Basis von bekannten Organokatalysatoren entwickelt (Abbildung 5-1).

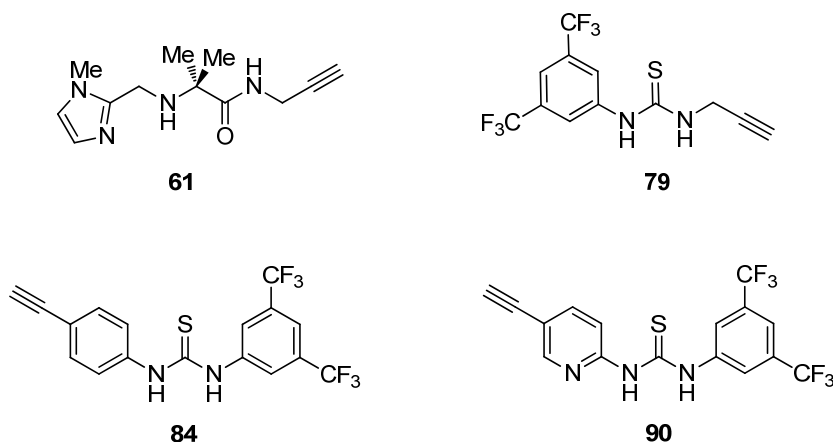


Abbildung 5-1: In dieser Arbeit entwickelte, nicht literaturbekannte funktionelle Acetylenmonomere.

Das erste Zielmolekül **61** konnte in guten Ausbeuten synthetisiert werden, allerdings unter verschiedenen Bedingungen nicht polymerisiert werden. NMR-Untersuchungen zeigten, dass die für die Polymerisation notwendige Rhodium(I)-Spezies einen Komplex mit dem Imidazol-Ring von **61** ausbildet und somit die Polymerisation unterbindet.

Für die zweite Generation von potentiell katalytisch aktiven Monomeren wurden Thioharnstoffe als Vorbild genommen. Dabei zeigte sich, dass sowohl das propargylamid-basierte **79** wie auch das biphenylbasierte Monomer **84** nicht stabil waren. Dieses Verhalten kann möglicherweise durch eine intermolekulare Kondensation der Acetylenfunktionalität

und der Thioharnstofffunktionalität zu Thiazolidon-Strukturen, ähnlich denen die von Kartha *et. al.* beschrieben wurden erklärt werden^[142].

Um eine mögliche intermolekulare Kondensation zu unterbinden, wurde eine Pyridin-Funktionalität in das Monomer eingebracht, die durch intramolekulare Deprotonierung des Thioharnstoffs die Verbindung **90** stabilisiert. Als Testkatalyse wurde eine Transferhydrierung mit dem Monomer an Ethyl-3-nitro-2-phenylacrylat **94** durchgeführt. Das neue Pyridin-Thioharnstoff-Monomer **90** wies dabei eine hohe katalytische Aktivität auf. Auch verlief die Polymerisation des neuen Monomers **90** in guten Ausbeuten, allerdings war das erhaltene Polymer in allen gängigen Lösungsmitteln unlöslich.

Sowohl um die Löslichkeit des Polymers zu steigern als auch um die helikale Überstruktur zu induzieren, wurden chirale *sergeant*-Monomere in einer Copolymerisation eingesetzt. Als *sergeant*-Monomere wurde neben literaturbekannten Monomeren (**67** und **82**) auch ein nicht literaturbekanntes Monomer **83** (Abbildung 5-2) synthetisiert und untersucht.

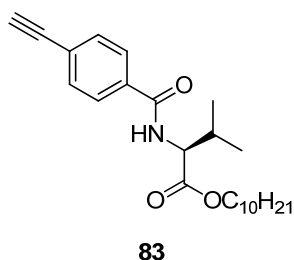


Abbildung 5-2: Neuentwickeltes, nicht literaturbekanntes chirales Acetylen-Monomer **83**.

Aus den Monomeren **83** und **90** wurden mehrere Copolymere mit unterschiedlichen Verhältnissen synthetisiert. Ein Copolymer, welches im Verhältnis 87 zu 1 für **83** zu **90** polymerisiert wurde, zeigte schließlich die für die Anwendung und Analytik notwendige Löslichkeit. Obwohl *poly-83-co-90* eine helikale Überstruktur ausbildete, wies es nicht die gewünschte katalytische Aktivität auf. Die fehlende katalytische Aktivität kann mit hoher Wahrscheinlichkeit auf die geringe Konzentration der katalytisch aktiven Zentren zurückgeführt werden.

Insgesamt wurden vier neue, katalytisch aktive Acetylen-Monomere synthetisiert, sowie ein neues *sergeant*-Monomer. Das Copolymer *poly-83-co-90* konnte als einziges Polymer in weiteren Untersuchungen eingesetzt werden, jedoch gelang es auch mit diesem nicht, eine enantioselektive Organokatalyse durchzuführen.

Daneben wurde das als *sergeant*-Verbindung entwickelte Monomer **83** zu einem Homopolymer *poly-83* umgesetzt. Das Polymer *poly-83* wurde mit verschiedenen Methoden der Polymeranalytik untersucht. Dabei zeigte das Polymer verschiedene zum Teil

widersprüchliche Eigenschaften. Eine exakte Bestimmung der Kettenlänge bzw. des Molgewichtes war nicht möglich. Mit Hilfe von Raman- und CD-Spektroskopie konnte die Überstruktur des Polymers näher untersucht werden. Auch Informationen zur Persistenzlänge wurden durch Neutronen-Kleinwinkelstreuung und Rasterkraftmikroskopie erhalten und auf mindestens 100 nm in Chloroform bestimmt. Aufgrund dieser großen Persistenzlänge war es möglich, lyotrop flüssigkristalline Phasen mit dem Homopolymer *poly-83* in verschiedenen organischen Lösungsmitteln zu erzeugen. Diese flüssigkristallinen Phasen wurden hinsichtlich einer Anwendung als Orientierungsmedium für die NMR-Spektroskopie näher untersucht. Die flüssigkristallinen Phasen von *poly-83* in Chloroform zeigten herausragende Orientierungseigenschaften. Als Analyt diente zunächst Isopinocampheol, da Vergleichsdaten von anderen polymeren flüssigkristallinen Phasen (PPEMG, PBLG) vorhanden waren. Die erhaltenen Spektren von Isopinocampheol in der flüssigkristallinen Phase von *poly-83* hatten eine exzellente Qualität. So konnten HSQC-Spektren mit sehr gutem Signal-Rausch-Verhältnis und schmalen Linienbreiten erhalten werden. Die Qualität der Spektren übertrifft sogar die des bisher besten Orientierungsmediums PBLG_{HMW} (Abbildung 5-3).

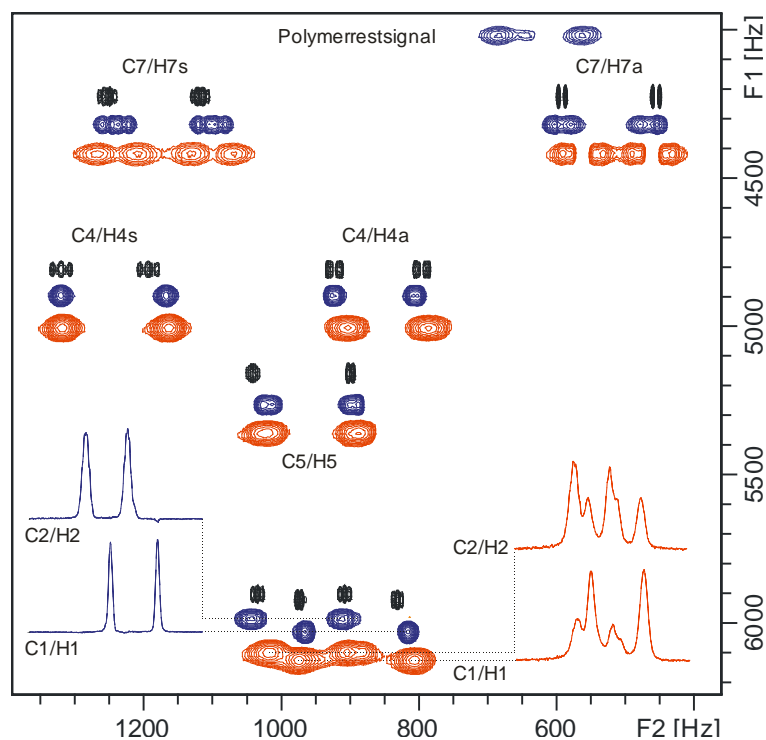


Abbildung 5-3: Zum Vergleich sind Ausschnitte von verschiedenen Clip-HSQC-Spektren von (+)IPC dargestellt; in schwarz ein isotropes Spektrum, in blau ein anisotropes Spektrum in *poly-83* und in rot ein anisotropes Spektrum in PBLG_{HMW}, sowie beispielhaft die F2-Spuren für zwei Signale.

Neben Isopinocampheol konnte das komplexere Strychnin erfolgreich orientiert und RDCs ($^1D_{C-H}$) bestimmt werden. Durch gekoppelte HSQC-Spektren war es möglich, nahezu alle

RDCs von Strychnin zu bestimmen. Die herausragende Spektrenqualität ist eine Folge des geringen Grades an Orientierung, welcher durch *poly-83* induziert wird.

Des Weiteren zeigten die flüssigkristallinen Phasen von *poly-83* eine sehr stark ausgeprägte Enantiodifferenzierung zwischen (+)- und (-)-Isopinocampheol, die diejenigen des PBLGs und PPEMG bei weitem übertrifft. Um dies zu verdeutlichen, wurde in Abbildung 5-4 die Werte für $1 - \cos \beta_{\text{gen.}}$ aufgetragen. Hier wird deutlich, dass *poly-83* zurzeit das Orientierungsmedium für organische Lösungsmittel mit dem größten enantiodifferenzierenden Effekt ist, der den Effekt der anderen um ein Vielfaches übersteigt.

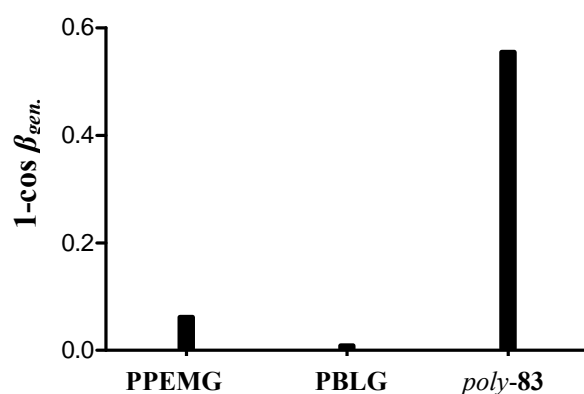


Abbildung 5-4: Stärke des enantiodifferenzierenden Effekts, dargestellt als $1 - \cos \beta_{\text{gen.}}$ für (+) und (-)IPC in unterschiedlichen Orientierungsmedien.

Neben Chloroform konnten auch in Toluol und Tetrachlormethan flüssigkristalline Phasen von *poly-83* erhalten und zur Bestimmung von RDCs verwendet werden. Es stellte sich heraus, dass mit Wechsel des Lösungsmittels die induzierte Orientierung verändert werden konnte. Somit war es möglich, durch den Wechsel des Lösungsmittels mit *poly-83* verschiedene Ausrichtungen zu induzieren und komplementäre Strukturinformationen für einen Analyten zu erhalten.

Die Stärke der Orientierung konnte durch Variation der Temperatur gezielt beeinflusst und so den Anforderungen angepasst werden. Die induzierte Ausrichtung des Analyten änderte sich dabei kaum.

Poly-83 stellt neben PPEMG das bisher zweite nicht peptidische Polymer dar, dessen flüssigkristallinen Phasen als Orientierungsmedium zur Bestimmung von RDCs in organischen Solventien eingesetzt werden konnte. In Bezug auf die gewünschten Eigenschaften des Orientierungsmediums, wie beispielsweise niedriger induzierter Ordnungsgrad und gut aufgelöste Spektren, übertrifft *poly-83* bei weitem das

Orientierungsmedium PPEMG und das bis dato beste Orientierungsmedium PBLG_{HMW}. Zusammen macht dies *poly-83* zu einem wertvollen Werkzeug für die Strukturaufklärung.

Darüberhinaus wurden einige Versuche zur Quervernetzung von *poly-83* unternommen, mit dem Ziel der Erzeugung eines enantiodifferenzierenden SAG-Gels. Dazu wurden zwei verschiedene Ansätze verfolgt. Zu einem wurde das bifunktionelle Monomer **102** zur Quervernetzung während der Polymerisation synthetisiert. Zum anderen wurde auf Basis des literaturunbekannten vinylfunktionalisierten Monomers **105** eine nachträgliche Quervernetzung durchgeführt.

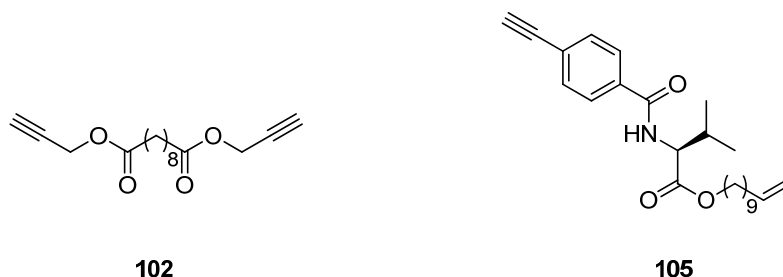


Abbildung 5-5: Monomere, die für die Verwendung als Quervernetzer von *poly-83* synthetisiert und untersucht wurden.

Beide Ansätze waren erfolgreich und führten zu den gewünschten Gelen, welche allerdings beide aufgrund von Einschlüssen und Inhomogenitäten nicht als Orientierungsmedium eingesetzt werden konnte.

Zusammengefasst konnte im Rahmen dieser Arbeit gezeigt werden, dass sich helikal chirale Polyacetylene für verschiedenste Anwendungen eignen. Zwar konnte auf dem Gebiet der Organokatalyse kein Polymer mit enantioselektiver katalytischer Aktivität erhalten werden, jedoch wurde die Grundvoraussetzung hierfür, ein Polymer mit helikaler Überstruktur, geschaffen. Daneben wurden mehrere Monomere mit katalytischer Aktivität synthetisiert, die ebenfalls eine Basis für das Ziel der Organokatalyse bilden.

Auf dem Gebiet der Orientierungsmedien wurde ein Polymer entwickelt, das nicht nur flüssigkristalline Phasen ausbilden kann, sondern sich auch als Orientierungsmedium für die NMR-Spektroskopie eignet. Bei diesen flüssigkristallinen Phasen handelt es sich um das momentan wahrscheinlich beste enantiodifferenzierende Orientierungsmedium für organische Lösungsmittel.

5.2 Ausblick

Die im Rahmen dieser Arbeit synthetisierten Polyacetylene, die organokatalytische aktive funktionelle Gruppen tragen, wiesen in Testkatalysen keine präparativ verwertbare Aktivität auf. Allerdings konnte gezeigt werden, dass helikal chirale Polyphenylacetylene mit Aminosäurefunktionalität durchaus das Potential haben, als polymere Katalysatoren eingesetzt zu werden.

Um diesen Ansatz weiterzuverfolgen, müsste die Konzentration an katalytisch aktivem Monomer im Copolymer deutlich erhöht werden. Hierzu sollten Lewis-Basen anstatt Säuren als katalytisch aktive Monomere verwendet werden, da die helikale Überstruktur unempfindlich gegenüber Basenzugabe ist. Als Katalysatoren könnten Monomere auf Basis von Bipyridin-*N*-Oxid, Piperazine oder Triazabicyclodecene (TBD) verwendet werden^[155]. Bipyridin-Systeme könnten sowohl als Organokatalysatoren wie auch als Liganden für Übergangmetalle eingesetzt werden^[156].

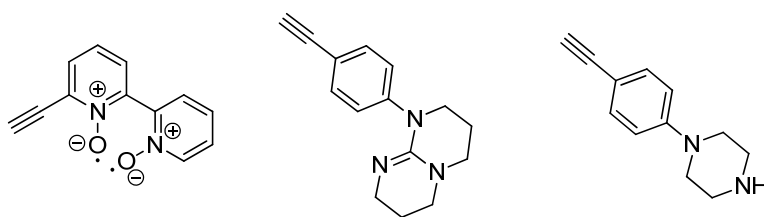


Abbildung 5-6: Potentielle basische katalytisch-aktive Monomere.

Durch die Synthese von weiteren *sergeant*-Monomeren sollte der Einfluss der Seitenketten auf die Zugänglichkeit der katalytisch aktiven Zentren getestet werden.

Auch auf dem Gebiet der Orientierungsmedien gibt es noch zahlreiche Weiterentwicklungsmöglichkeiten. Die von *poly-83* gebildeten lyotrop flüssigkristallinen Phasen sind ein sehr gutes Orientierungsmedium für die Bestimmung von RDCs in der Kernresonanzspektroskopie. Allerdings ist das Phänomen der enantiodifferenzierenden Orientierung bisher kaum verstanden, und es gibt keine Modelle zu ihrer Berechnung. Die Enantiodifferenzierung von *poly-83* ist nun aber so stark, dass Berechnungen der Wechselwirkungen mit den Analyten erheblich erfolgsversprechender sind, als mit dem schwach enantiodifferenzierenden PBLG. Die bisher durchgeführten Strukturuntersuchungen (AFM, Streuung usw.) können wichtige Informationen für die Simulation der Wechselwirkungen zwischen dem Analyten und dem Polymer geben. Dies ist wichtig für die Vorhersage von Tensoren für die individuellen Enantiomere eines Analyten und damit ein Schlüssel für die Bestimmung der absoluten Konfiguration.

Auch flüssigkristalline Phasen in Lösungsmittelmischungen aus Chloroform und Tetrachlormethan sind im Hinblick auf ihre Orientierungseigenschaften von großem Interesse. Da *poly-83* in beiden Lösungsmitteln entgegengesetzte Überstrukturen ausbildet, wäre es interessant zu sehen, ob durch Mischung der Lösungsmittel eine Phase erzeugt werden kann, die eine gleiche Anzahl an rechts- wie an linksgängigen Abschnitten besitzt, so dass es keine einhändig chirale Überstruktur vorhanden ist. Mit diesen Phasen könnten mechanistische Untersuchungen in Hinblick auf den Ursprung der Enantiodifferenzierung durchgeführt werden, um zu prüfen, ob die Zentrochiralität der Seitenketten oder die helikale Chiralität der Überstruktur für die Enantiodifferenzierung verantwortlich ist.

Diese Untersuchungen könnten ein weiterer Schritt sein, in Richtung der Bestimmung der absoluten Konfiguration von Verbindungen mit Hilfe von Kernresonanzspektroskopie.

Da *poly-83* in verschiedenen Lösungsmitteln lyotrop flüssigkristalline Phasen ausbildet, ist von Interesse, ob auch in anderen Lösungsmitteln z. B. Dichlorethan, Pyridin, Dimethylsulfoxid etc. flüssigkristalline Phasen erhalten werden können. Dies könnte die Anwendungsmöglichkeiten der Phasen als Orientierungsmedium erheblich erweitern.

Auch das Monomer **83** selbst bietet aufgrund seines modularen Aufbaus mit seinen drei Komponenten Phenylacetylen-Einheit, Aminosäure und Alkohol viele Möglichkeiten zur Modifikation. So können leicht eine ganze Vielzahl von neuen Orientierungsmedien hergestellt werden, bzw. das Orientierungsmedium gezielt den Anforderungen angepasst werden.

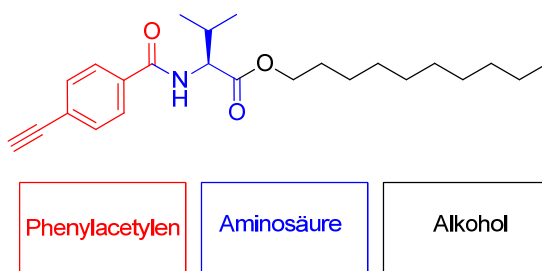


Abbildung 5-7: Modularer Aufbau des Monomers **83**.

Der größte Handlungsbedarf besteht allerdings in der Polymerisation selbst. Die Beschränkung der Polymerisation auf kleine Substanzmengen aufgrund von massiver Wärmeentwicklung ist ein großes Hindernis in der Etablierung von Polyacetylenen als neues Orientierungsmedium. Deshalb sollte untersucht werden, ob *poly-83* in einer Emulsionspolymerisation auch in größeren Mengen erhalten werden kann. In einer Emulsionspolymerisation könnten nicht nur erheblich größere Mengen Polymer erhalten werden, sondern auch die Reaktionsbedingungen besser kontrolliert werden.

Die Erzeugung eines enantiodifferenzierenden Gels auf Basis von *poly-83* ist weiterhin ein lohnendes Ziel. Um dieses zu erreichen, könnte man ein Styrol funktionalisiertes Monomer synthetisieren, polymerisieren und dieses anschließend in Styrol lösen und dann wiederum polymerisierend quervernetzen. Dieses Gel sollte dann als enantiodifferenzierendes SAG-Gel fungieren können. Eine vergleichbare Strategie für PPEMG wurde schon erfolgreich für getestet^[145b].

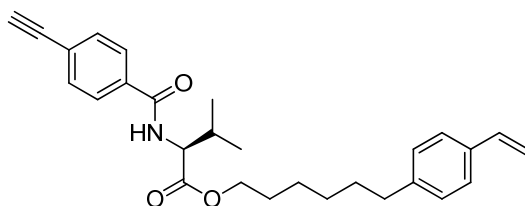


Abbildung 5-8: Styrol-funktionalisiertes Monomer zur Einbindung in Polystyrol mit dem Ziel der Bildung eines SAG-Gels.

Insgesamt bilden die Ergebnisse dieser Arbeit die Grundlage für zahlreiche interessante Forschungsprojekte.

6 Experimenteller Teil

6.1 Allgemeine Arbeitsbedingungen

Kernresonanzspektroskopie (NMR): Die NMR-Spektren wurden an DRX 500, ARX 300 und AC 300 NMR-Spektrometern der Firma Bruker gemessen. Die chemischen Verschiebungen beziehen sich in ^1H -NMR- und ^{13}C -NMR-Spektren auf Tetramethylsilan als internen Standard, bzw. auf das Signal des eingesetzten Lösungsmittels^[157]: CDCl_3 ($\delta[\text{CHCl}_3] = 7.26 \text{ ppm}$, $\delta[\text{CDCl}_3] = 77.16 \text{ ppm}$), DMSO-d_6 ($\delta[(\text{CDH}_3)\text{SO}(\text{CD}_3)] = 2.50 \text{ ppm}$, $\delta[(\text{CD}_3)\text{SO}(\text{CD}_3)] = 39.52 \text{ ppm}$). Die Feinstrukturen der Protonensignale sind mit „s“ für Singulett, „d“ für Dublett, „t“ für Triplett, „q“ für Quartett, „m“ für Multiplett, „dd“ für Doppeldublett usw. angegeben, „br“ deutet auf besonders breite Signale hin. Die Lage der ^{13}C -Signale wurde den protonenbreitbandenkoppelten Spektren entnommen, die Zuordnung mit Hilfe von 2D-Spektren (HSQC/HMBC). Messfrequenz und Lösungsmittel werden den Daten in Klammern vorangestellt. Die Messtemperatur betrug, soweit nicht anders angegeben, 300K. Die Auswertung der NMR-Spektren erfolgte mit der Software Topspin (Version 3.0.b.8. Bruker).

IR-Spektroskopie: IR-Spektren wurden an einem Spektrometer vom Typ Paragon 1000 PC der Firma Perkin Elmer und Vector 22 der Firma Bruker aufgenommen. Die Proben wurden als KBr-Presslinge oder als Film auf einem Natriumchlorid-Fenster mit dem angegebenen Lösungsmittel präpariert.

Raman-Spektren wurden auf einem IFSS 55 FT-Spektrometer der Firma Bruker mit dem Raman Modul JA-FRA 106 nach Anregung durch einen 1064 nm Laser aufgenommen.

CD-Spektroskopie: Der Circular dichroismus wurde bestimmt mit einem J-810 Spektrometer der Firma Jasco, ausgerüstet mit einem PTC-423S/15 Peltierelement als Temperiereinheit. Die Messungen wurden in 1 cm oder 0.1 cm Küvetten durchgeführt. Die Umrechnung der Messwerte [mdeg] in molare Elliptizitäten Θ erfolgte gemäß der Formel:

$$\theta[(\text{deg} \cdot \text{cm}^2) / \text{dmol}] = \text{Messwert}[m\text{deg}] \cdot \frac{\text{Molmasse}(\text{Monomer})[\text{g} / \text{mol}]}{10 \cdot \text{Küvettenlänge}[\text{cm}] \cdot \text{Konzentration}[\text{mg} / \text{mL}]}$$

Rasterkraftmikroskopie (AFM) wurde an einem Cypher AFM von Asylum Research durchgeführt.

Neutronenstreuung wurde an der Forschungs-Neutronenquelle Heinz Maier-Leibnitz (FRM II) (München) am KWS II durchgeführt.

Massenspektrometrie: ESI-MS-Spektren wurden an einem Esquire LC-Massenspektrometer der Firma Bruker-Franzen aufgenommen, EI-MS-Spektren an einem doppelt fokussierendem Sektorfeld-Massenspektrometer MAT 95 der Firma Finnigan.

Elementaranalysen wurden mit einem Vario EL der Firma Elementar erhalten.

Schmelzpunkte wurden mit einem SG2000 der Firma HWS-Laboratoriumstechnik bestimmt und sind unkorrigiert.

Dünnschichtchromatographie (DC): Für die Dünnschichtchromatographie wurden Kieselgelfertigplatten SilG/UV254 von Macherey-Nagel GmbH & Co. KG Schichtdicke 0.25 mm verwendet. Die Chromatogramme wurden mit Kammersättigung aufgenommen, und unter einer UV-Lampe (254 nm) untersucht. Entsprechend der Fragestellung wurde anschließend mit 1%iger wässriger Kaliumpermanganatlösung, 5%iger ethanolischer Phosphormolybdänsäurelösung, 1.5%iger butanolischer Ninhydrinlösung oder 6%iger ethanolischer Vanillinlösung und Erhitzen mit einem Heißluftfön entwickelt.

Gelpermeationschromatographie (GPC): Die Gelpermeationschromatographie wurde mit einer HPLC-Pumpe der Firma Jasco, den Säulen MZ-Gel Sdplus 10^3 Å und 10^5 Å der Firma MZ-Analysetechnik mit Ausschlussgrenzen von 70000 und 4000000 betrieben. Bei 30°C wurden in der Regel 1 mg Polymer in 1 mL Tetrahydrofuran bzw. Dichlormethan (1 Tropfen Toluol pro 10 mL Tetrahydrofuran bzw. Dichlormethan als interner Standard) eingesetzt. Der Lösungsmittelfluss wurde auf 1.0 mL/min (Druck: 35-38 bar) eingestellt, als Detektor wurde der UV975-Detektor der Firma Jasco bei 254 nm verwendet. Die Kalibrierung erfolgte gegen Polystyrolstandards der Firma Macherey-Nagel GmbH & Co. KG.

Wasserfreie Lösungsmittel: Diethylether, Benzol, Toluol und Tetrahydrofuran wurden über Natrium/Benzophenon destilliert, Dichlormethan, Chloroform und Triethylamin über CaH_2 . Zum Entgasen der Lösungsmittel wurde die „Freeze-Pump-Thaw“-Technik angewandt.

Schutzgas: Als Schutzgas kam ausschließlich Argon der Qualität 4.8 zum Einsatz. Das Gas wurde zusätzlich über einen Kupfer(I)oxid-Katalysator, durch konzentrierte Schwefelsäure, Sicapent, Blaugel und KOH-Plätzchen geleitet, um Reste an Sauerstoff und Wasser zu entfernen.

Die Laborjournalnummern sind den Versuchen zugeordnet (NM-###).

Folgende Substanzen wurden nach den angegebenen Literaturvorschriften synthetisiert:

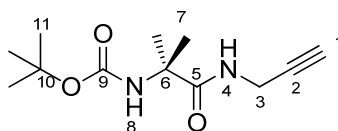
63^[86], **82**^[158], **85**^[37a], **86**^[138a].

6.2 Monomersynthesen zu funktionalisierten Propargylamiden

6.2.1 Synthese des Imidazolfunktionalisierten Monomers 61

6.2.1.1 *tert*-Butyl-(2-methyl-1-oxo-1-(prop-2-yn-1-ylamino)propan-2-yl)carbamat 64

Zu einer Lösung von 1.00 g (4.92 mmol, 1 Äq.) 2-((*tert*-Butoxycarbonyl)amino)-2-methylpropansäure (Boc-2,2'-dimethylglycin) **63** in 30 mL trockenem Dichlormethan bei 0°C wurden 895 mg (5.41 mmol, 1.1 Äq.) 1,1'-Carbonyldiimidazol hinzugegeben. Die Lösung wurde langsam auf Raumtemperatur erwärmt, wobei eine Gasentwicklung statt fand. Nach Beendigung der Gasentwicklung (2 h) wurde die Reaktionslösung wieder auf 0°C abgekühlt und 341 µL (4.97 mmol, 1.01 Äq.) Propargylamin hinzugegeben, wobei erneut eine Gasentwicklung beobachtet wurde. Die Lösung wurde langsam auf Raumtemperatur erwärmt und nach Beendigung der Gasentwicklung (8 h) das Lösungsmittel *i. vac.* entfernt. Das entstandene hellgelbe Öl wurde in 50 mL Dichlormethan aufgenommen und dreimal mit je 30 mL Wasser gewaschen. Die organische Phase wurde über Na₂SO₄ getrocknet und das Lösungsmittel *i. vac.* entfernt. Das Produkt wurde aus 30 mL Dichlormethan mit 10 mL *n*-Hexan ausgefällt. Es wurden 1.15 g (4.79 mmol, 97 %) eines farblosen Feststoffs erhalten. NM-031



R_f (PE/EE = 1/1): 0.6

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 1.449 (s, 11-H₉), 1.486 (s, 7-H₆), 2.208 (t, ³J=2.5 Hz, 1-H₁), 4.045 (dd, ³J=5.3 Hz, ⁴J=2.5 Hz, 3-H₂), 4.892 (s, 8-H₁), 6.732 (bs, 4-H₁).

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 25.70 (7-C), 28.27 (11-C), 29.43 (3-C), 56.81 (6-C), 71.47 (1-C), 77.21 (10-C), 79.80 (2-C), 154.86 (9-C), 174.47 (5-C).

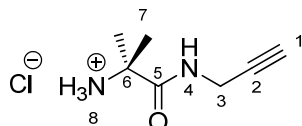
EI-MS (m/z): 240 [M], 158, 102, 57.

IR (KBr): ν (cm⁻¹) = 3323, 2981, 2936, 1683, 1657, 1518, 1368, 1296, 1165, 1277, 1082, 666.

EA (C ₁₂ H ₂₀ N ₂ O ₃ *0.3 C ₃ H ₄ N ₂)	berechnet	C 59.43	H 8.20	N 13.97
	gefunden	C 59.28	H 8.10	N 14.11

6.2.1.2 2-Amino-2-methyl-N-(prop-2-in-1-yl)propansäureamid **65**

Zu einer Lösung von 6.14 g (25.6 mmol, 1 Äq.) *tert*-Butyl(2-methyl-1-oxo-1-(prop-2-in-1-ylamino)propan-2-yl)carbamat **64** in einer Lösung von 5 mL Essigester und 100 mL trockenem Methanol wurden bei 0°C langsam 9.12 mL (127 mmol, 5 Äq) Acetylchlorid gegeben. Die Lösung wurde langsam auf Raumtemperatur erwärmt und anschließend 16 h gerührt. Nach Entfernen des Lösungsmittels *i. vac.* wurden 4.50 g (25.48 mmol, 99%) eines farblosen Feststoffs erhalten. NM-100

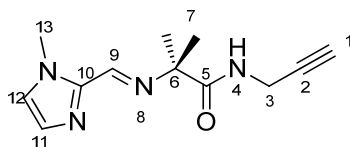


¹H-NMR (300 MHz, DMSO-*d*₆): δ (ppm) = 1.461 (s, 7-*H*₆), 3.084 (t, ⁴*J*=2.4 Hz, 1-*H*₁), 3.856 (dd, ³*J*=5.6 Hz, ⁴*J*=2.4 Hz, 3-*H*₂), 8.376 (bs, 8-*H*₃), 8.949 (t, ⁴*J*=5.5 Hz, 4-*H*₁).

¹³C-NMR (75 MHz, DMSO[*D*₆]): δ (ppm) = 23.32 (7-C), 28.33 (3-C), 29.43 (3-C), 56.36 (6-C), 72.97 (1-C), 80.67 (2-C), 171.35 (5-C).

6.2.1.3 2-Methyl-2-(((1-methyl-1H-imidazol-2-yl)methylene)amino)-N-(prop-2-in-1-yl)propansäureamid **66**

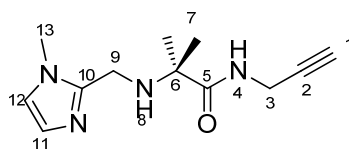
In Anlehnung an die Literatur^[128] wurden zu einer Lösung von 1.40 g (10.0 mmol, 1 Äq.) 2-Amino-2-methyl-*N*-(prop-2-in-1-yl)propansäureamid **65** in 10 mL trockenem Dichlormethan 1.20 g (10.0 mmol, 1 Äq.) Magnesiumsulfat und 1.12 g (10.2 mmol, 1.02 Äq.) 1-*N*-Methylimidazol-2-aldehyd gegeben. Die so erhaltene Suspension wurde für 18 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde der Feststoff abfiltriert und das Filtrat *i. vac.* vom Lösungsmittel befreit. Man erhielt 2.28 g (9.82 mmol, 98%) eines hellgelben Schaums, der ohne weitere Aufreinigung in der nächsten Stufe eingesetzt wurde. NM-024



¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 1.394 (s, 7-*H*₆), 2.158 (t, ⁴*J*=2.4 Hz, 1-*H*₁), 3.982 (s, 13-*H*₃), 4.024 (dd, ³*J*=5.3 Hz, ⁴*J*=2.4 Hz, 3-*H*₂), 4.892 (s, 8-*H*₁), 6.942 (bs, 12-*H*₁), 7.115 (d, ³*J*=1.0 Hz, 11-*H*₁), 8.319 (s, 9-*H*₁).

6.2.1.4 2-Methyl-2-(((1-methyl-1H-imidazol-2-yl)methyl)amino)-N-(prop-2-in-1-yl)propanamid 61

In Anlehnung an die Literatur^[128] wurden bei 0°C zu einer Lösung von 1.18 g (5.08 mmol, 1 Äq.) 2-Methyl-2-(((1-methyl-1H-imidazol-2-yl)methylen)amino)-N-(prop-2-in-1-yl)propan-säureamid **66** in 20 mL trockenem Methanol wurden 577 mg (15.2 mmol, 3 Äq.) Natriumborhydrid und 20 µL konz. Salzsäure hinzugegeben. Die Lösung wurde 1 h bei 0°C gerührt und anschließend 1 h bei Raumtemperatur weitergerührt. Es wurden 5 mL einer gesättigten Natriumhydrogencarbonat-Lösung zugefügt, die Reaktionslösung dreimal mit je 20 mL Dichlormethan extrahiert, die vereinigten organischen Extrakte einmal mit 50 mL gesättigten Natriumchlorid-Lösung gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel *i. vac.* entfernt. Nach säulenchromatographischer Reinigung (Kieselgel, PE/EE/DIPEA = 1/1/0.01) wurden 1.10 g (4.69 mmol, 92 %) Produkt in Form eines farblosen Feststoffs erhalten. NM-051



R_f: 0.3 (PE:EE 1:1+1% DIPEA)

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 1.400 (s, 7-H₆). 1.945 (bs, 8-H₁). 2.182 (t, ⁴J=2.6 Hz, 1-H₁). 3.633 (s, 13-H₃). 3.741 (s, 9-H₂). 4.024 (dd, ³J=5.4 Hz, ⁴J=2.6 Hz, 3-H₂). 6.846 (d, 12-H₁, ³J=1.3 Hz). 6.972 (d, 13-H₁, ³J=1.3 Hz), 7.680 (bs, 4-H₁).

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 25.42 (C-7), 29.01 (C-3), 32.61 (C-13), 39.56 (C-9), 58.93 (C-6), 71.17 (C-1), 79.92 (C-2), 121.15 (C-12), 127.41 (C-11), 146.16 (C-10), 176.16 (C-5).

EI-MS (m/z): 234 [M], 152 [M-C₅H₇N₂], 95 [C₅H₇N₂].

IR (KBr) ν = 3295, 2978, 2931, 1660, 1503, 1282, 1173, 736, 662 cm⁻¹.

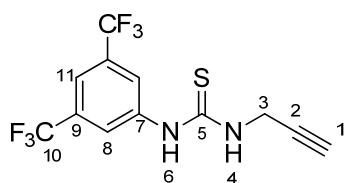
EA C₁₂H₁₈N₄O*0.6 H₂O

berechnet	C 58.80	H 7.90	N 22.86
gefunden	C 58.86	H 7.90	N 22.39

6.2.2 Synthese von 1-(3,5-Bis(trifluoromethyl)phenyl)-3-(prop-2-in-1-yl)thioharnstoff 66

Zu einer Lösung von 6.20 g (22.9 mmol, 1 Äq.) 3,5-Di-(trifluormethyl)-isothiocyanatophenyl **81** und 10 mg (82 µmol, 0.03 Äq.) 4-(Dimethylamino)-pyridin in 10 mL trockenem

Tetrahydrofuran wurde bei 0°C unter Schutzgasatmosphäre 1.49 mL (23.3 mmol, 1.02 Äq.) Propargylamin gegeben. Die Lösung wurde langsam auf Raumtemperatur erwärmt und 8 h gerührt. Der ausgefallene hellgelbe Feststoff wurde unter Schutzgas abfiltriert und aus 10 mL Chloroform umkristallisiert. Es wurden 6.20 g (19.0 mmol, 83%) eines weißen kristallinen Feststoffs erhalten, welcher sich auch unter Schutzgas bei -18°C nach kurzer Zeit wieder gelb verfärbte. NM-251



R_f (PE/EE/DIPEA = 1/1/0.01): 0.6, starkes Tailing

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 2.350 (t, $^4J=2.5$ Hz, 1- H_1), 4.457 (dd, $^3J=2.6$ Hz, $^4J=2.5$ Hz, 3- H_2), 6.265 (bs, 4- H_1), 7.761 (bs, 11- H_1), 7.795 (bs, 8a- H_1 , 8b- H_1), 8.025 (bs, 6- H_1).

$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 35.11 (2-C), 73.43 (1-C), 77.77 (2-C), 120.14 (11-C), 122.89 (q, $^1J=275$ Hz, 10-C), 133.61 (q, $^2J=35$ Hz, 9-C), 138.42 (7-C), 180.91 (5-C).

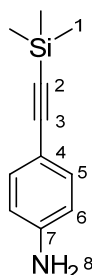
6.3 Monomersynthesen zu Thioharnstoff-funktionalisierten Phenylacetylenen

6.3.1 Synthese von 1-(3,5-Bis(trifluoromethyl)phenyl)-3-(4-ethinylphenyl)thioharnstoff 84

6.3.1.1 4-Trimethylsilylethynylanilin 86

Unter Schutzgasatmosphäre wurden 3.00 g (13.7 mmol, 1 Äq.) 4-Iodanilin, 260 mg (1.37 mmol, 0.1 Äq.) **85** Kupfer(I)iodid und 490 mg (68.0 μmol , 0.05 Äq.) Bistriphenylpalladiumdichlorid vorgelegt. Die Feststoffe wurden in einer Mischung von 9.6 mL trockenem Triethylamin und 17 mL trockenem Tetrahydrofuran gelöst und langsam mit 2.37 mL (16.4 mmol, 1.2 Äq.) Trimethylsilylacetylen versetzt. Dabei verfärbte sich die Lösung von hellgelb über rot zu schwarz. Nach 2 h Rühren bei Raumtemperatur wurden 10 mL Wasser und anschließend 50 mL Dichlormethan zugegeben. Die wässrige Phase wurde abgetrennt und die organische Phase dreimal mit je 20 mL gesättigter Ammoniumchlorid-Lösung gewaschen. Die organische Phase wurde über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel *i. vac.* entfernt. Das erhaltene braune Öl wurde säulenchromatographisch

(Kieselgel, PE/EE/DIPEA = 1/1/0.01) gereinigt. Es wurden 1.94 g (10.2 mmol, 75%) eines hellgelben kristallinen Festoffs erhalten. NM-TOH-06

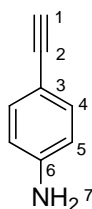


R_f (PE/EE/DIPEA = 1/1/0.01): 0.15

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 0.000 (s, 1- H_9), 3.560 (bs, 8- H_2), 6.343 (m, 6- H_2), 7.033 (m, 5- H_2).

6.3.1.2 4-Ethynylanilin 87

Zu einer Lösung von 2.19 g (10.0 mmol, 1 Äq.) 4-Trimethylsilylethynylanilin **86** in 20 mL Methanol wurden 2.80 g (20.0 mmol, 2 Äq.) Kaliumcarbonat gegeben und für 3 d bei Raumtemperatur gerührt. Es wurden 50 mL Wasser hinzugegeben und die wässrige Lösung dreimal mit je 30 mL Essigester extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden dreimal mit je 20 mL Wasser und gesättigter Natriumchlorid-Lösung gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel *i. vac.* entfernt. Es wurden 1.17 g (9.99 mmol 99%) eines braunen Feststoffs erhalten. NM-008



R_f (PE/EE/DIPEA = 1/1/0.01): 0.3

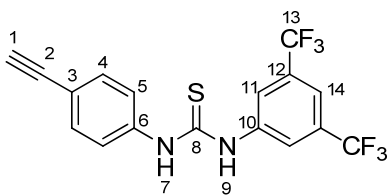
Schmp.: 100.5°C

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 2.835 (s, 1- H_1), 3.679 (bs, 7- H_2), 6.451 (m, 5- H_2), 7.171 (m, 4- H_2).

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 84.44 (C-1), 77.77 (C-2), 111.32 (C-3), 114.53 (C-5) 133.40 (C-4), 146.99 (C-6).

6.3.1.3 1-(3,5-Bis(trifluoromethyl)phenyl)-3-(4-ethynylphenyl) thioharnstoff 84

Zu einer Lösung von 1.20 g (4.43 mmol, 1 Äq.) 3,5-Di-(trifluormethyl)-isothiocyanatophenyl **81** und 10 mg (82 µmol, 0.03 Äq.) 4-(Dimethylamino)pyridin in 30 mL trockenem Ethanol wurde bei 0°C unter Schutzgasatmosphäre 528 mg (4.51 mmol, 1.02 Äq.) 4-Ethynylanilin gegeben. Die Lösung wurde langsam auf Raumtemperatur erwärmt und für 8 h gerührt. Der ausgefallene braune Feststoff wurde unter Schutzgas abfiltriert und aus 10 mL Chloroform umkristallisiert. Es wurden 250 mg (644 µmol, 15%) eines kristallinen weißen Feststoffs erhalten, der sich auch unter Schutzgas bei -18°C nach kurzer Zeit wieder bräunlich verfärbte. NM-TOH-019



R_f (PE/EE = 5/1): 0.17

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 3.051 (s, 1- H_1), 7.286 (m, 5- H_2), 7.563 (m, 4- H_2), 7.802 (s, 14- H_1), 8.376 (s, 9- H_2).

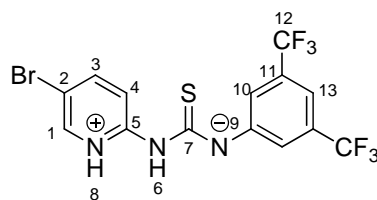
$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 79.02 (1-C), 82.13 (2-C), 118.96 (3-C), 114.53 (5-C), 133.40 (4-C), 146.99 (6-C), 179.70 (8-C), 116.60, 119.72, 120.16, 121.04, 121.98, 132.04, 132.49, 133.21, 135.92, 137.80, 139.32, 139.72 (10-C, 11-C, 12-C, 13-C, 14-C).

EI-MS (m/z): 388 [M], 354, 355 [M-SH] $^+$.

6.3.2 Synthese von 1-(3,5-Bis(trifluoromethyl)phenyl)-3-(5-ethynylpyridin-2-yl)thioharnstoff 90

6.3.2.1 1-(3,5-Bis(trifluoromethyl)phenyl)-3-(5-bromopyridin-2-yl)thioharnstoff 91

Zu einer Lösung von 1.1 mL (5.78 mmol, 1 Äq.) 3,5-Di(trifluormethyl)isothiocyanatophenyl **81** in 10 mL trockenem Acetonitril 1.00 g (5.78 mmol, 1 Äq.) wurde unter Schutzgasatmosphäre bei 0°C 2-Amino-5-bromopyridin **89** gegeben. Die Lösung wurde langsam auf Raumtemperatur erwärmt und 2 d gerührt, wobei ein weißer Feststoff ausfiel. Abfiltrieren des Feststoffs und Umkristallisieren aus Dichlormethan ergab 2.20 g (4.95 mmol, 86 %) eines weißen kristallinen Feststoffs. NM-350



R_f(PE/EE/DIPEA = 1/1/0.01): 0.6

¹H-NMR (500 MHz, DMSO-*d*₆): δ (ppm) = 7.616 (d, ³*J*=8.9 Hz, 4-H₁), 7.689 (bs, 13-H₁), 7.986 (dd, ³*J*=8.9 Hz, ⁴*J*=2.5 Hz, 3-H₁), 8.199 (bs, 10-H₂), 8.376 (s, 9-H₂), 8.438 (d, ⁴*J*=2.5 Hz, 1-H₁), 9.781 (bs, 6-H₁), 10.628 (bs, 8-H₁).

¹³C-NMR (125 MHz, DMSO-*d*₆): δ (ppm) = 112.43 (5-C), 114.24 (4-C), 115.47 (13-C), 118.89 (10-C), 123.50 (q, ¹*J*=273.1 Hz, 12-C), 131.50 (q, ²*J*=33.1 Hz, 11-C), 141.25 (3-C), 141.30 (9-C), 148.08 (1-C), 151.51 (2-C), 152.26 (7-C).

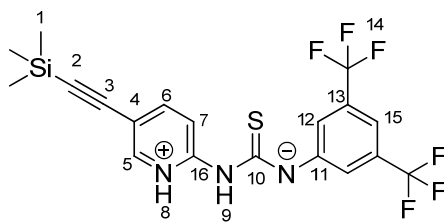
EI-MS (*m/z*): 430 [M-SH]⁺+OH⁻, 408 [M-SH]⁺

IR (KBr): ν (cm⁻¹) = 3216, 3051, 2990, 2359, 1703, 1579, 1472, 1386, 1367, 1308, 1277, 1181, 1136.

EA (C ₁₄ H ₈ BrF ₆ N ₃ S*0.2 C ₆ H ₁₅ N)	berechnet	C 39.31	H 2.02	N 9.65
	gefunden	C 39.50	H 2.02	N 9.78

6.3.2.2 1-(3,5-Bis(trifluoromethyl)phenyl)-3-((5-(trimethylsilyl)ethynyl)pyridin-2-yl)thioharnstoff 92

Unter Schutzgas wurden 1.00 g (2.25 mmol, 1 Äq.) 1-(3,5-Bis(trifluoromethyl)phenyl)-3-(5-bromopyridin-2-yl)thioharnstoff **91**, 8.57 mg (50 µmol, 0.02 Äq.) Kupfer(I)iodid, 8.95 mg (30 µmol, 0.01 Äq.) und 26.5 mg (20 µmol, 0.01 Äq.) Tetrakis(triphenylphosphin)-palladium(0) vorgelegt. Die Feststoffe wurden in 5 mL trockenem Triethylamin gelöst und 487 µL (3.38 mmol, 1.5 Äq.) Trimethylsilylethin tropfenweise hinzugefügt, wobei sich die Lösung von gelb über rot bis hin zu schwarz verfärbte. Die Lösung wurde 36 h zum Rückfluss erhitzt und nach Abkühlen auf Raumtemperatur über eine 1 cm dicke Kieselgelschicht filtriert. Die Kieselgelschicht wurde anschließend mit 250 mL Tetrahydrofuran gespült. Die vereinigten organischen Filtrate wurden dreimal mit je 100 mL Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel *i. vac.* entfernt. Der erhaltene braune Feststoff wurde aus 20 mL Dichlormethan umkristallisiert, so dass 830 mg (1.80 mmol, 80%) eines kristallinen weißen Feststoffs erhalten wurden. NM-352



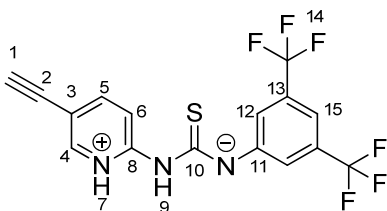
R_f (PE/EE/DIPEA = 1/1/0.01): 0.8

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, DMSO- d_6): δ (ppm) = 0.234 (s, 1- H_9), 7.564 (d, $^3J=8.8$ Hz, 7- H_1), 7.682 (bs, 15- H_1), 7.832 (dd, $^3J=8.8$ Hz, $^4J=2.2$ Hz, 6- H_1), 8.203 (bs, 12- H_2), 8.424 (d, $^4J=2.2$ Hz, 5- H_1), 9.880 (bs, 6- H_1), 10.884 (bs, 8- H_1).

$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, DMSO- d_6): δ (ppm) = -0.21 (1-C), 96.17 (2-C), 101.99 (3-C), 111.69 (7-C), 112.89 (4-C), 115.19 (15-C), 118.62 (12-C), 123.10 (q, $^1J=272.5$ Hz, 14-C), 130.78 (q, $^2J=32.8$ Hz, 13-C), 140.93 (11-C), 141.11 (6-C), 150.20 (5-C), 151.74 (16-C), 151.87 (10-C).

6.3.2.3 1-(3,5-bis(trifluoromethyl)phenyl)-3-(5-ethynylpyridin-2-yl)thioharnstoff 90

Zu einer Lösung von 250 mg (540 μmol , 1 Äq.) 1-(3,5-Bis(trifluormethyl)phenyl)-3-((5-(trimethylsilyl)ethynyl)pyridin-2-yl)thioharnstoff in 25 mL trockenem Tetrahydrofuran wurden 212 mg (810 μmol , 1.5 Äq.) *tert*-Butylammoniumfluorid gegeben. Die Lösung wurde 8 h bei Raumtemperatur gerührt und anschließend über eine 1 cm dicke Kieselgelschicht filtriert. Die Kieselgelschicht wurde dreimal mit je 10 mL einer Mischung aus Petrolether und Essigester (1:1) gespült, die vereinigten organischen Phasen über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel *i. vac.* entfernt. Nach Umkristallisieren des weißen Rohprodukts aus 10 mL Dichlormethan wurden 180 mg (460 μmol , 85%) eines weißen kristallinen Feststoffs erhalten. NM-362



$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, DMSO- d_6): δ (ppm) = 4.287 (s, 1- H_1), 7.566 (d, $^3J=8.6$ Hz, 6- H_1), 7.692 (bs, 15- H_1), 7.866 (dd, $^3J=8.6$ Hz, $^4J=2.3$ Hz, 6- H_1), 8.212 (bs, 12- H_2), 8.450 (d, $^4J=2.3$ Hz, 4- H_1), 9.880 (bs, 7- H_1), 10.884 (bs, 9- H_1).

$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, DMSO- d_6): δ (ppm) = 80.38 (2-C), 82.59 (1-C), 111.75 (6-C), 112.44 (3-C), 115.20 (15-C), 118.69 (12-C), 123.00 (q, $^1J=272.5$ Hz, 14-C), 130.80 (q, $^2J=32.7$ Hz, 13-C), 140.90 (11-C), 141.35 (5-C), 150.21 (4-C), 151.81 (8-C), 151.89 (10-C).

^{19}F -NMR (376 MHz, DMSO- d_6): δ (ppm) = -62.07 (CF_3).

EI-MS (m/z): 372, 373, 374, 375 ($[\text{M-SH}]^+ + \text{OH}^-$).

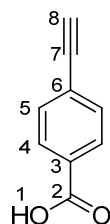
IR (KBr): ν (cm^{-1}) = 3299, 3215, 3051, 2359, 1706, 1579, 1472, 1386, 1311, 1282, 1182, 1126.

EA ($\text{C}_{16}\text{H}_9\text{F}_6\text{N}_3\text{S} \cdot 0.4 \text{ C}_6\text{H}_{15}\text{N}$)	berechnet	C 51.42	H 2.52	N 11.08
	gefunden	C 51.70	H 2.50	N 11.13

6.4 Monomersynthesen der Aminosäure-funktionalisierten Phenylacetylenen

6.4.1 4-Ethynylbenzoesäure 101

Unter Schutzgas bei 0°C wurden 10 mL (57.7 mmol, 1 Äq.) 4-Iodbenzoesäureethylester **99**, 220 mg (1.15 mmol, 0.02 Äq.) Kupfer(I)iodid, 229 mg (800 µmol, 0.02 Äq.) Triphenylphosphan und 412 mg (580 µmol, 0.01 Äq.) Bis(triphenylpalladium)dichlorid in 200 mL trockenem Triethylamin gelöst. Anschließend wurden langsam 12.5 mL (86.5 mmol, 1.5 Äq.) Trimethylsilylethynyl hinzugegeben, wobei sich die Lösung von hellgelb über rot bis hin zu schwarz verfärbte. Die Lösung wurde 8 h bei Raumtemperatur gerührt und über eine 1 cm dicke Kieselgelschicht filtriert. Die Kieselgelschicht wurde mit 250 mL Tetrahydrofuran gespült, die Filtrate vereinigt und das Lösungsmittel *i. vac.* entfernt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch gereinigt (Kieselgel, PE/EE = 1/2). Das so erhaltene rotbraune Öl wurde in 70 mL Ethanol gelöst, auf 0°C abgekühlt und 90 mL 1 N Natronlauge zugefügt. Nach 2 h Rühren bei 0°C und 8 h Rühren bei Raumtemperatur wurde die Lösung auf ca. die Hälfte ihres Volumens *i. vac.* eingeeengt, und mit 250 mL Diethylether gewaschen. Die wässrige Phase wurde mit 1 N Salzsäure auf pH 6 gebracht, wobei ein hellbrauner Feststoff ausfiel. Die erhaltene Suspension wurde mit 500 mL Diethylether gewaschen, die vereinigten organischen Phasen zweimal mit je 50 mL Wasser gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels *i. vac.* wurden 6.92 g (47.4 mmol, 82%) eines braunen Festoffs erhalten. NM-132



R_f (PE/EE = 1/2): 0.8

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, DMSO- d_6): δ (ppm) = 4.420 (s, 8- H_1), 7.591 (d, $^3J=8.3$ Hz, 5- H_2), 7.942 (d, $^3J=8.3$ Hz, 4- H_2), 13.120 (bs, 1- H_1).

$^{13}\text{C-NMR}$ (75.4 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 82.70 (7-C), 83.50 (8-C), 126.0 (6-C), 129.40 (5-C), 132.65 (4-C), 130.80 (3-C), 166.59 (2-C).

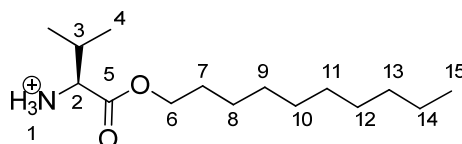
6.4.2 Synthese der Aminosäureester

6.4.2.1 AAV 1: Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Synthese von Aminosäureestern

Die Synthese der Aminosäureester wurde in Anlehnung an die Synthese von Yamada und Oshima^[159] beschriebene Synthese durchgeführt. Zu einer Suspension der Aminosäure (1 Äq) in trockenem Toluol wurde der entsprechende Alkohol (1.1 Äq.) sowie *p*-Toluolsulfonsäure (1.1 Äq.) gegeben. Die Lösung wurde an einem Wasserabscheider zum Rückfluss erhitzt bis sich die berechnete Menge Wasser abgeschieden hatte. Anschließend wurde *i. vac.* das Lösungsmittel entfernt, das so erhaltene farblose Öl in Chloroform aufgenommen und mit gesättigter Natriumhydrogencarbonat-Lösung gewaschen bis die Lösung pH 8 erreichte. Die Lösung wurde nochmals mit Wasser gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels *i. vac.* wurde ein farbloses Öl erhalten, welches mit einer Lösung von Chlorwasserstoff in Aceton bzw. Diethylether neutralisiert wurde. Dabei bildete sich ein weißer Niederschlag. Das Lösungsmittel wurde *i. vac.* entfernt und der Rückstand aus trockenem Aceton umkristallisiert.

6.4.2.2 L-Valin-n-decylester Hydrochlorid 97

Gemäß AAV 1 wurden 20.0 g (171 µmol) *L*-Valin mit 32.6 mL (189 mmol) *n*-Decanol umgesetzt. Es wurden 36.0 g (122 mmol, 72%) eines weißen kristallinen Festoffs erhalten. NM-TW-001



¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 0.87 (t, ³J=7.0 Hz, 15-H₃), 1.16-1.11 (m, 4-H₃, 4'-H₃), 1.38-1.18 (m, 8-H₂, 9-H₂, 10-H₂, 11-H₂, 12-H₂, 13-H₂, 14-H₂), 1.71-1.61 (m, 7-H₂), 2.51-2.40 (m, 3-H₁), 3.95-3.88 (m, 2-H₂), 4.25-4.12 (m, 6-H₂), 8.75 (bs, 1-H₃).

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 14.0 (15-C), 18.3, 18.2 (4a-C, 4b-C), 22.6 (14-C), 25.8 (8-C), 29.2, (9-C), 29.47, 29.45, 29.1 (10-C, 11-C, 12-C), 29.9 (3-C), 31.8 (13-C), 58.5 (2-C), 66.4 (6-C), 168.4 (5-C).

IR (KBr): ν (cm⁻¹) = 3395, 2930, 1746, 1591, 1507, 1462, 1227.

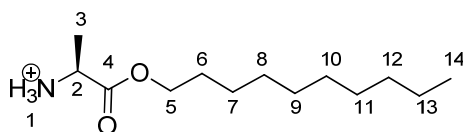
EI-MS m/z : 259 [C₁₅H₃₂NO₂]⁺, 214 [C₁₂H₂₄NO₂]⁺, 72 [C₄H₁₀N]⁺, 57 [C₂H₃NO]⁺, 43 [C₃H₇]⁺.

EA (C ₁₅ H ₃₂ NO ₄ *Cl):	berechnet	C 61.31	H 10.98	N 4.77
	gefunden	C 61.23	H 10.99	N 4.56

ORD (c = 1.0, THF): $[\alpha]_{589}^{23} = +1.40$; $[\alpha]_{578}^{23} = +1.50$; $[\alpha]_{546}^{23} = +1.90$; $[\alpha]_{436}^{23} = +5.90$;
 $[\alpha]_{365}^{23} = +15.30$

6.4.2.3 L-Alanin-n-decylester Hydrochlorid

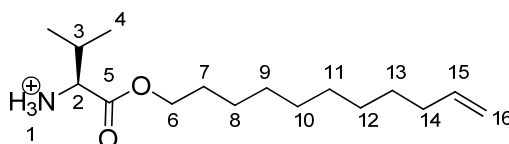
Gemäß AAV 1 wurden 5.00 g (56.1 mmol) *L*-Alanin mit 10.7 mL (56.1 mmol) *n*-Decanol umgesetzt. Es wurden 3.50 g (16.6 mmol, 29%) eines weißen kristallinen Festoffs erhalten.
 NM-150



¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 0.87 (t, 14-H₃), 1.16-1.11 (m, 3-H₃), 1.38-1.18 (m, 7-H₂, 8-H₂, 9-H₂, 10-H₂, 11-H₂, 12-H₂, 13-H₂), 1.71-1.61 (m, 6-H₂), 3.95-3.88 (m, 2-H), 4.25-4.12 (m, 5-H₂), 8.75 (bs, 1-H₃).

6.4.2.4 L-Valin-n-undecenylester Hydrochlorid 106

Gemäß AAV 1 wurden 5.00 g (56.1 mmol) *L*-Valin und 11.5 mL (56.1 mmol) 1-Undecenol umgesetzt. Es wurden 8.30 g (29.9 mmol, 53 %) eines weißen kristallinen Festoffs erhalten.
 NM-TW-001.2



¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃) δ = 0.904-0.965 (m, 4-H₃, 4-H₃') 1.183-1.434 (m, 8-H₂, 9-H₂, 10-H₂, 11-H₂, 12-H₂, 13-H₂), 1.518-1.650 (m, 7-H₂, 3-H₁), 1.949 -2.048 (m, 14-H₂), 3.344 (bs, 2-H₁), 3.955-4.063 (m, 2-H₂), 4.072-4.198 (m, 6-H₂), 4.885-5.021 (m, 16-H₂), 5.851-5.695 (m, 15-H₁), 8.75 (bs, 1-H₃) ppm.

6.4.3 AAV 2: Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Synthese Aminosäure-basierter Phenylacetylenen mit CDI

Zu einer Lösung von 4-Ethynyl-benzoesäure (1 Äq.) in einem Gemisch aus Tetrahydrofuran und Dichlormethan (1:1) wurde bei 0°C Carbonyldiimidazol (CDI; 1.1 Äq.) gegeben und die Lösung auf Raumtemperatur erwärmt, wobei eine Gasentwicklung stattfand. Das

entsprechende Aminosäureester-Hydrochlorid (1.1 Äq.) wurde in Dichlormethan aufgenommen, mit gesättigter Natriumhydrogencarbonat-Lösung neutral gewaschen und anschließend über Natriumsulfat getrocknet. Nach Beendigung der Gasentwicklung wurde die Reaktionslösung erneut auf 0°C abgekühlt und die Aminosäureester-Lösung hinzugefügt, wobei wiederum eine Gasentwicklung beobachtet wurde. Nach Beendigung der Gasentwicklung wurde die Lösung langsam auf Raumtemperatur erwärmt und das Lösungsmittel *i. vac.* entfernt. Das erhaltene hellgelbe Öl wurde in Dichlormethan aufgenommen und jeweils zweimal mit Wasser und zweimal mit gesättigter Natriumchlorid-Lösung gewaschen. Die vereinigten organischen Phasen wurde über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel *i. vac.* entfernt. Das erhaltene Öl wurde säulenchromatographisch gereinigt.

6.4.4 AAV 3: Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Synthese Aminosäure-basierten Phenylacetylenen nach Schotten-Baumann

Die Synthese der Aminosäure-basierten Monomere wurde in Anlehnung an die von Schotten und Baumann beschriebene Methode zur Bildung von Estern und Amiden aus Säurechloriden und Alkoholen bzw. Aminen^[160] durchgeführt.

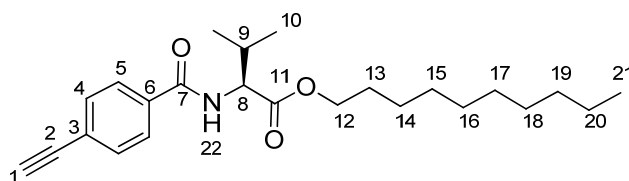
Zu einer Suspension von 4-Ethynyl-benzoesäure (1 Äq.) in trockenem Dichlormethan wurde bei 0°C Oxalylchlorid (1.1 Äq) und 1 Tropfen Dimethylformamid gegeben. Eine Gasentwicklung fand statt, und der Feststoff löste sich auf. Die Lösung wurde auf Raumtemperatur erwärmt und 8 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach Entfernen des Lösungsmittels *i. vac.* wurde ein braunes hochviskoses Öl erhalten, welches ohne weitere Aufreinigung im nächsten Schritt eingesetzt wurde.

In einem Schotten-Baumann-Reaktor wurde das Aminosäureester-Hydrochlorid (1 Äq.) in Dichlormethan suspendiert, anschließend mit einem großen Überschuss wässriger gesättigter Natriumhydrogencarbonat-Lösung versetzt und stark gerührt, wobei eine Gasentwicklung beobachtet wurde. Nach Beendigung der Gasentwicklung wurde eine Lösung von 4-Ethynyl-benzoesäurechlorid (1 Äq.) in Dichlormethan in einer Portion der Lösung hinzugegeben. Das Zwei-Phasen-System wurde gerührt, bis keine Gasentwicklung mehr zu beobachten war. Die organische Phase wurde abgetrennt und die wässrige Phase dreimal mit Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden zweimal mit Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel *i. vac.* entfernt. Das erhaltene Öl wurde säulenchromatographisch gereinigt.

6.4.4.1 *N*-(4-Ethynylbenzoyl)-*L*-valin-*n*-decylester 83

Synthese gemäß AAV 2: 2.00 g (13.7 mmol) 4-Ethynyl-benzoesäure wurden mit 3.56 g (13.8 mmol) *L*-Valin-*n*-decylester-Hydrochlorid umgesetzt. Nach säulenchromatographischer Reinigung (Kieselgel, PE/EE = 10/1) wurden 3.10 g (8.04 mmol, 59%) eines weißen Festoffs erhalten. NM-385

Synthese gemäß AAV 3: 6.75 g (41.0 mmol) 4-Ethynyl-benzoesäure wurden mit 13.2 g (45.1 mmol) *L*-Valin-*n*-decylester Hydrochlorid umgesetzt. Nach säulenchromatographischer Reinigung (Kieselgel, PE/EE = 10/1) wurden 8.40 g (21.8 mmol, 53%) eines weißen Festoffs erhalten. NM-340



R_f(PE/EE = 1/1): 0.5

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 7.78-7.74 (m, 5-H₂), 7.57-7.53 (m, 4-H₂), 6.64 (d, ³J=8.5 Hz, 22-H₁), 4.76 (dd, ³J=8.5 Hz, ³J=4.8 Hz, 8-H₁), 4.22-4.12 (m, 2H, 12-H₂), 3.20 (s, 1-H₁), 2.33-2.24 (m, 9-H₁), 1.70-1.62 (m, 13-H₂), 1.39-1.21 (m, 14-H₂, 15-H₂, 16-H₂, 17-H₂, 18-H₂, 19-H₂, 20-H₂), 1.01 (d, ³J=6.9 Hz, 10-H₃), 0.99 (d, ³J=6.9 Hz, 10'-H₃), 0.88 (t, ³J=6.9 Hz, 21-H₃).

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 172.2 (11-C), 166.4 (7-C), 134.2 (3-C), 132.3 (4-C), 127.0 (5-C), 125.6 (6-C), 82.7 (2-C), 79.6 (1-C), 65.7 (12-C), 57.5 (8-C), 31.9 (19-C), 31.7 (9-C), 29.5, 29.5, 29.3 (16-C, 17-C, 18-C), 29.2 (15-C), 28.6 (13-C), 25.9 (14-C), 22.6 (20-C), 19.0, 17.9 (10-C, 10'-C), 14.1 (21-C).

EI-MS m/z (%): 385 (14.4, [M]⁺), 371 (12, [C₂₃H₃₃NO₃]⁺), 343 (5.6, [C₂₁H₂₉NO₃]⁺), 200 (100, [C₁₃H₁₄NO]⁺), 129 (100, [C₉H₅O]⁺), 101 (60, [C₈H₅]⁺).

ESI-HRMS (C₂₄H₃₅NO₃) in Essigester:

negative mode

berechnet: m/z = 384.2533 [M-H]⁻

gefunden: m/z = 384.2568 [M-H]⁻

positive mode

berechnet: m/z = 408.2509 [M+Na]⁺

gefunden: m/z = 408.2473 [M+Na]⁺

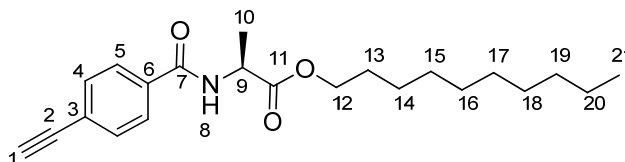
IR (KBr) ν (cm⁻¹) = 3366.3 (s, CONH), 3289.4 (s, αC-H), 2926.9 (s, CH₂/CH₃), 2856.1 (s, CH₂/CH₃), 2111.8 (w, αC-H), 1733.1 (s, -COOR-), 1642.6 (s, -CONH-), 1530.9 (s, CH₂/CH₃), 1498.2 (s, CH₂/CH₃), 1194.6 (s, C-O).

ORD (c = 1.0, THF): [α]₅₈₉²³ = +36.3

EA (C ₂₄ H ₃₅ NO ₃):	berechnet	C 74.77	H 9.15	N 3.63
	gefunden	C 74.55	H 9.14	N 3.64

6.4.4.2 N-(4-Ethynylbenzoyl)-L-alanin-n-decylester 82

Synthese gemäß der AAV 2: 1.25 g (8.55 mmol) 4-Ethynyl-benzoesäure wurden mit 2.15 g (9.40 mmol) L-Alanin-n-decylester-Hydrochlorids umgesetzt. Nach säulenchromatographischer Reinigung (Kieselgel, PE/EE = 10/1) wurden 1.59 g (4.44 mmol, 52%) eines weißen Festoffs erhalten. NM-TW-012



R_f (PE/EE = 4/1): 0.2

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 0.878 (t, ³J=7.0 Hz, 21-H₃), 1.210-1.390 (m, 14-H₂, 15-H₂, 16-H₂, 17-H₂, 18-H₂, 19-H₂, 20-H₂), 1.52 (d, ³J=7.3 Hz, 10-H₃) 1.628-1.699 (m, 13-H₂), 3.195 (s, 1H, 1-H), 4.136-4.224 (m, 12-H₂), 4.770 (q, 1H, ³J=7.3 Hz, 8-H), 7.525-7.565 (m, 4-H₁, 4-H₁'), 7.74-7.772 (m, 5-H₁, 5-H₁').

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 14.08 (21-C), 18.72 (10-C), 22.65 (20-C), 25.78 (14-C), 28.51 (13-C), 29.16, 29.47, 29.47 (16-C, 17-C, 18-C), 29.26 (15-C), 31.85 (19-C), 48.64 (9-C), 65.85 (12-C), 79.54 (1-C), 82.71 (2-C), 125.57 (6-C), 126.99 (5-C), 132.27 (4-C), 133.96 (3-C), 165.87 (7-C), 172.20 (11-C).

R_f: 0.24 (PE:EE 4:1)

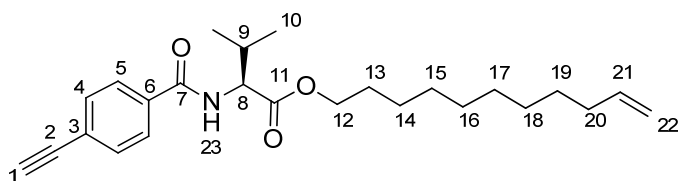
¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃) δ = 0.878 (t, ³J=7.0 Hz, 21-H₃), 1.210-1.390 (m, 14-H₂, 15-H₂, 16-H₂, 17-H₂, 18-H₂, 19-H₂, 20-H₂), 1.52 (d, ³J=7.3 Hz, 10-H₃) 1.628-1.699 (m, 13-H₂), 3.195 (s, 1H, 1-H), 4.136-4.224 (m, 12-H₂), 4.770 (q, 1H, ³J=7.3 Hz, 8-H), 7.525-7.565 (m, 4-H₁, 4-H₁'), 7.74-7.772 (m, 5-H₁, 5-H₁') ppm.

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃) δ = 14.08 (C-21), 18.72 (C-10), 22.65 (C-20), 25.78 (C-14), 28.51 (C-13), 29.16, 29.47, 29.47 (C-16, C-17, C-18), 29.26 (C-15), 31.85 (C-19), 48.64 (C-2), 65.85 (C-12), 79.54 (C-1), 82.71 (C-2), 125.57 (C-6), 126.99 (C-5), 132.27 (C-4), 133.96 (C-3), 165.87 (C-7), 172.2 (11-C) ppm.

6.4.4.3 *N*-(4-Ethynylbenzoyl)-*L*-valin-*n*-undecenylester 106

Synthese gemäß AAV 2: 5.00 g (34.2 mmol) 4-Ethynyl-benzoesäure wurden mit 10.1 g (37.6 mmol) *L*-Valin-*n*-undecenylester-Hydrochlorid umgesetzt. Nach säulenchromatographischer Reinigung (Kieselgel, PE/EE = 10/1) wurden 5.57 g (14.0 mmol, 41%) eines weißen Festoffs erhalten. NM-TW-006

Synthese gemäß AAV 3: 4.00 g (27.4 mmol) 4-Ethynyl-benzoesäure wurden mit 8.33 g (27.2 mmol) *L*-Valin-*n*-undecenylester-Hydrochlorid umgesetzt. Nach säulenchromatographischer Reinigung (Kieselgel, PE/EE = 30/1) wurden 3.23 g (8.12 mmol, 30%) eines weißen Festoffs erhalten. NM-TW-006.3



R_f (PE/EE = 10/1): 0.4

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 0.998 (d, $^3J=7.0$ Hz, $10'\text{-H}_3$), 1.010 (d, $^3J=7.0$ Hz, 10-H_3), 1.243-1.280 (m, 14-H_2 , 15-H_2 , 16-H_2 , 17-H_2 , 18-H_2 , 19-H_2), 1.98-2.08 (m, 13-H_2), 2.33-2.24 (m, 9-H_1), 3.20 (s, 1-H_1), 4.22-4.12 (m, 2H, 12-H_2), 4.76 (m, 8-H_1), 4.905-5.021 (m, 22-H_2), 5.751-5.835 (m, 21-H_1), 6.64 (m, 23-H_1), 7.53-7.57 (m, 4-H_1 , $4\text{-H}_1'$), 7.78-7.74 (m, 5-H_1 , $5\text{-H}_1'$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 18.3, 19.4 (10-C , $10'\text{-C}$), 26.3 (14-C), 28.9 (13-C), 29.3, (15-C), 29.5, 29.5, 29.8, 29.8 (16-C , 17-C , 18-C , $\text{C-}19$), 32.1 (9-C), 34.2 (20-C), 57.9 (8-C), 66.0 (12-C), 79.9 (1-C), 83.1 (2-C), 114.5 (22-C), 125.9 (6-C), 127.4 (5-C), 132.7 (4-C), 134.6 (3-C), 139.6 (21-C), 166.8 (7-C), 172.6 (11-C).

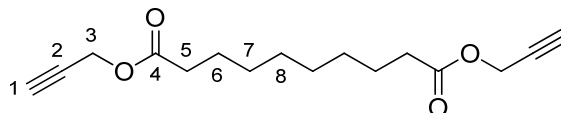
EA ($\text{C}_{24}\text{H}_{33}\text{NO}_3 \cdot 0.2 \text{CH}_2\text{Cl}_2$) berechnet C 72.57 H 8.41 N 3.50

gefunden C 72.27 H 8.37 N 3.56

6.4.5 Synthese von Sebacinsäuredipropargylester 102

Zu einer Lösung von 2.53 mL (43.3 mmol, 2.01 Äq.) Propargylalkohol in einer Mischung aus 30 mL trockenem Triethylamin und 250 mL trockenem Dichlormethan wurden langsam 5.00 mL (21.5 mmol, 1 Äq.) Sebacindisäurechlorid zugetropft. Zum Ende der Zugabe fiel ein weißer Feststoff aus. Die Lösung wurde 8 h bei Raumtemperatur gerührt und anschließend mit 50 mL wässriger gesättigter Natriumhydrogencarbonat-Lösung versetzt. Die organische

Phase wurde abgetrennt und die wässrige Phase zweimal mit je 50 mL Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel *i. Vac.* entfernt. Nach Destillation in einer Kugelrohrdestille bei 200°C und $1 \cdot 10^{-3}$ mbar wurden 5.30 g (19.0 mmol, 88%) eines hellgelben Öls erhalten. NM-269



¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 1.249-1.349 (m, 7-H₂, 8-H₂), 1.549-1.658 (m, 6-H₂), 2.332 (t, ³J=7.5 Hz, 5-H₂), 2.456 (t, ⁴J=2.4 Hz, 1-H₁), 4.659 (d, ⁴J=2.4 Hz, 3-H₂).

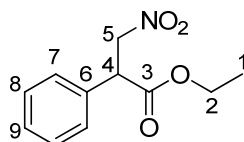
¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 24.71 (6-C), 28.89, 28.93 (7-C, 8-C), 33.71 (5-C), 51.71 (3-C), 74.70 (1-C), 77.79 (2-C), 172.86 (4-C).

6.5 Thioharnstoff katalysierte Transferhydrierung von 3-Nitrophenylacrylsäureethylester

Unter Schutzgas wurden zu einer Lösung von 3-Nitro-2-phenylacrylsäureethylester **86** (1 Äq) und des entsprechenden Thioharnstoff-Katalysators in Toluol 2,6-Dimethyl-1,4-dihydropyridin (Hantzsch-Ester; 1.2 Äq.) gegeben. Die Lösung wurde für den angegebenen Zeitraum bei Raumtemperatur gerührt und anschließend das Lösungsmittel *i. vac.* entfernt. Nach säulenchromatographischer Reinigung (Kieselgel, PE/E = 19/1) wurde 3-Nitro-2-phenylpropaneethylester als ein gelbes Öl erhalten.

Katalysator	Konzentration		Zeit [d]	Ausbeute [%]	Experiment
	Katalysator	[mol%]			
Nr&65	0.20		1	89	NM-396
<i>poly</i> - 84-co-81	0.02		21	– ^[a]	NM-397
<i>poly</i> - 84-co-81	0.04		21	– ^[a]	NM-399
<i>poly</i> - 84-co-81	0.08		60	– ^[a]	NM-413

[a] kein Umsatz nach DC Kontrolle



¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 1.31 (t, ³J=7.5 Hz, 1-H₃), 4.021-4.195 (m, 2-H₂), 4.331 (dd, ²J=5.1 Hz, ³J=10.1 Hz, 5-H₁), 4.440 (dd, ²J=5.1 Hz, ³J=14.5 Hz, 5-H₁), 5.010 (dd, ³J=10.1 Hz, ³J=14.5 Hz, 5-H₁), 7.360-7.465 (m, 7-H₁, 7-H₁, 8-H₁, 8-H₁, 9-H₁).

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 13.96 (1-C), 48.84 (4-C), 61.91 (2-C), 75.82 (5-C) 127.88 (9-C), 128.65 (8-C), 129.34 (7-C), 133.40 (6-C), 170.54 (3-C).

6.6 Polymerisationen

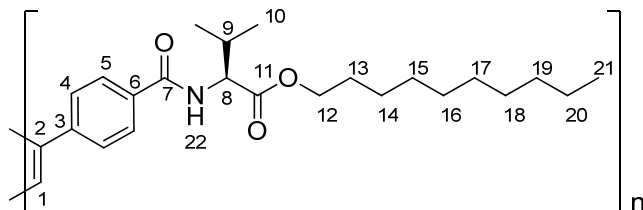
6.6.1 AAV 4: Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Polymerisation von Monosubstituierten Acetylenen mit Rhodium-Katalysatoren

Die Polymerisationen wurden in Anlehnung an die Arbeiten von Yashima *et al.*^[67] durchgeführt. Alle Kolben wurden vor der Reaktion mit einem Bunsenbrenner ausgeheizt und alle Lösungsmittel frisch destilliert und entgast. Das Argonschutzgas wurde über Phosphorpentaoxid, Molsieb und Kupfer(I)oxid geleitet, bevor es verwendet wurde.

Die Monomere wurden in einem Schlenkkolben vorgelegt, der dreimal mit Argon gespült wurde. Tetrahydrofuran wurde zugefügt und die Lösung auf 30°C erwärmt. In einem weiteren Schlenkkolben wurde [(Rh(nbd)Cl)₂] vorgelegt, mit Argon gespült und anschließend in einer Mischung aus Tetrahydrofuran und Triethylamin (2:1) gelöst. Dieser Stammlösung wurde das entsprechende Volumen entnommen und der Monomer-Lösung in einer Portion hinzugefügt. Die Lösung verfärbte innerhalb weniger Sekunden von farblos über gelb zu dunkelrot, die Viskosität steigerte sich gleichermaßen zu einer hochviskosen Lösung. Die Lösung wurde noch 5 h bei 30°C gerührt, anschließend mit Tetrahydrofuran verdünnt und das Polymer in einem großen Überschuss Methanol gefällt. Das so erhaltene orange-gelbe Polymer wurde erneut in Tetrahydrofuran aufgenommen und in Methanol gefällt. Der so erhaltene Feststoff wurde im Vakuum getrocknet, in Benzol aufgenommen und lyophilisiert.

6.6.1.1 Poly-N-(4-Ethynylbenzoyl)-L-valin-*n*-decylester poly-83

Gemäß AAV 4 wurden Polymerisationen mit verschiedenen Monomer/Initiator-Verhältnissen durchgeführt, deren Ergebnisse in Tabelle 6-1 zusammengefasst sind.



¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃) δ = 0.75-1.00 (m, 9 H), 1.10-1.30 (m, 14 H), 1.40-1.70 (m, 2 H), 3.65-4.34 (m, 2 H) 4.76 (m, 1H) , 4.30-4.72 (m, 1H) ppm.

Tabelle 6-1: Polymerisation von **83** nach AAV 4.

Polymer	[M]/[I] ^a	83 [mmol]	[(Rh(nbd)Cl) ₂] [μmol]	THF [mL]	TEA [mL]	Ausbeute [mg/%]
NM-378	1:50	1.30	25.94	5	0.50	403 / 81
NM-377	1:100	1.30	12.97	5	0.50	420 / 84
NM-376	1:500	1.30	2.59	5	0.50	359 / 72
NM-391	1:1000	5.19	5.19	7	0.25	1870 / 94

[a] Monomer/Initiator-Verhältnis

Die Daten der GPC-Analysenergebnisse in Tetrahydrofuran der verschiedenen Kettenlängen sind in Tabelle 6-2 dargestellt.

Tabelle 6-2: GPC-Analysen des *poly-83* mit verschiedenen Kettenlängen (Eluent: Tetrahydrofuran).

Polymer	[M]/[I] ^a	M _n [g/mol]	M _w [g/mol]	M _p [g/mol]	PDI
NM-378	1:50	8.25*10 ⁵	1.76*10 ⁶	2.24*10 ⁶	2.12
NM-377	1:100	7.12*10 ⁵	1.85*10 ⁶	2.18*10 ⁶	2.59
NM-376	1:500	3.68*10 ⁵	1.80*10 ⁶	2.16*10 ⁶	4.89
NM-391	1:1000	1.06*10 ⁷	1.47*10 ⁷	1.62*10 ⁷	1.38

IR (KBr, NM-391): ν (cm⁻¹) = 3366.3 (s, CONH), 3289.4 (s, α C-H), 2926.9 (s, CH₂/ CH₃), 2856.1 (s, CH₂/CH₃), 2111.8 (w, α C-H), 1733.1 (s, -COOR-), 1642.6 (s, -CONH-), 1530.9 (s, CH₂/ CH₃), 1498.2 (s, CH₂/ CH₃), 1194.6 (s, C-O).

ORD (c = 1.0, Chloroform, NM-391): $[\alpha]_{589}^{23} = +808.8$

EA (C ₂₄ H ₃₅ NO ₃ (NM-391))	berechnet	C 74.77	H 9.15	N 3.63
	gefunden	C 73.47	H 9.05	N 3.57

6.6.1.2 Poly-*N*-(4-Ethynylbenzoyl)-*L*-alanin-*n*-decylester *poly-82*

Es wurde eine Polymerisation nach AAV 4 durchgeführt deren Ergebnisse in Tabelle 6-3 zusammengefasst sind.

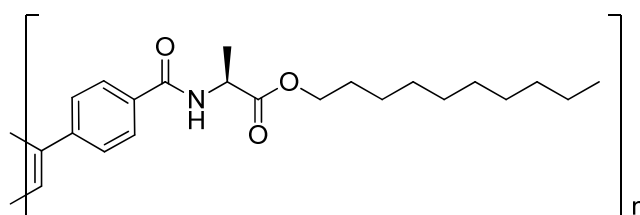


Tabelle 6-3: Polymerisation von **82** nach AAV 4

Polymer	[M]/[I] ^a	82 [mmol]	[(Rh(nbd)Cl) ₂] [μmol]	THF [mL]	TEA [mL]	Ausbeute [mg/%]
NM-301	1:1000	1.40	1.40	1	0.15	430 / 86

[a] Monomer/Initiator Verhältnis

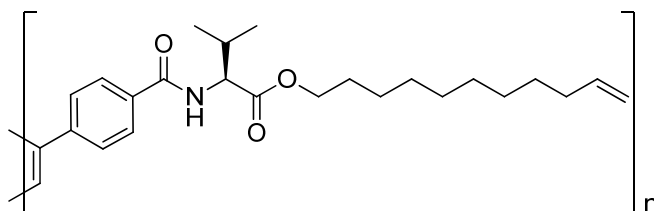
Die Daten der GPC-Analyseergebnisse in Tetrahydrofuran sind in Tabelle 6-4 dargestellt.

Tabelle 6-4: GPC-Analyse des *poly-82* (Eluent: Tetrahydrofuran).

Polymer	[M]/[I] ^a	M _n [g/mol]	M _w [g/mol]	M _p [g/mol]	PDI
NM-301	1:1000	6.96*10 ⁶	3.62*10 ⁷	4.15*10 ⁷	5.02

6.6.1.3 Poly-*N*-(4-Ethynylbenzoyl)-*L*-valin-*n*-undecenylester *poly-106*

Es wurde eine Polymerisation nach AAV 4 durchgeführt deren Ergebnisse in Tabelle 6-5 zusammengefasst sind.

**Tabelle 6-5:** Polymerisation von **106** nach AAV 5

Polymer	[M]/[I] ^a	106 [mmol]	[(Rh(nbd)Cl) ₂] [μmol]	THF [mL]	TEA [mL]	Ausbeute [mg/%]
NM-284	1:1000	1.26	1.26	1	0.15	387 / 77

[a] Monomer/Initiator Verhältnis

Die Daten der GPC-Analyseergebnisse in Tetrahydrofuran sind in Tabelle 6-6 dargestellt.

Tabelle 6-6: GPC-Analyse des *poly-93* (Eluent: Tetrahydrofuran).

Polymer	[M]/[I] ^a	M _n [g/mol]	M _w [g/mol]	M _p [g/mol]	PDI
NM-284	1:1000	5.01*10 ⁵	2.58*10 ⁶	4.72*10 ⁶	1.38

6.6.1.4 Poly-*R*-3,7-dimethyl-*n*-(prop-2-yn-1-yl)octanamid *poly-67*

Es wurde eine Polymerisation nach AAV 4 durchgeführt deren Ergebnisse in Tabelle 6-7 zusammengefasst sind.

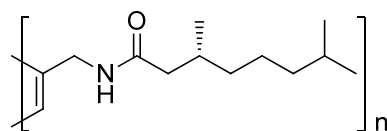


Tabelle 6-7: Polymerisation von **67** nach AAV 4

Polymer	[M]/[I] ^a	Nr&62 [mmol]	[(Rh(nbd)Cl) ₂] [μmol]	THF [mL]	TEA [mL]	Ausbeute [mg/%]
NM-289	1:1000	2.39	2.39	1	1.15	350 / 70

[a] Monomer/Initiator Verhältnis

Die Daten der GPC-Analyse in Tetrahydrofuran sind in Tabelle 6-8 dargestellt.

Tabelle 6-8: GPC-Analyse des *poly-67*.

Polymer	[M]/[I] ^a	M _n [g/mol]	M _w [g/mol]	M _p [g/mol]	PDI
NM-289	1:1000	1.15*10 ⁷	2.03*10 ⁷	1.04*10 ⁶	1.76

6.6.1.5 Poly-*tert*-Butyl-(2-methyl-1-oxo-1-(prop-2-yn-1-ylamino)propan-2-yl)carbamate *poly-64*

Es wurde eine Polymerisation nach AAV 4 durchgeführt deren Ergebnisse in Tabelle 6-7 zusammengefasst sind.

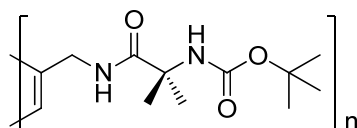


Tabelle 6-9: Polymerisation von **64** nach AAV 4

Polymer	[M]/[I] ^a	Nr&4 [mmol]	[(Rh(nbd)Cl) ₂] [μmol]	THF [mL]	TEA [mL]	Ausbeute [mg/%]
NM-033	1:20	0.62	30	1	0	132 / 88

[a] Monomer/Initiator Verhältnis

Die Daten der GPC-Analyseergebnisse in Tetrahydrofuran sind in Tabelle 6-10 dargestellt.

Tabelle 6-10: GPC-Analysen des *poly-67* in THF.

Polymer	[M]/[I] ^a	M _n [g/mol]	M _w [g/mol]	M _p [g/mol]	PDI
NM-033	1:20	3766	4712	3924	1.25

6.6.1.6 Poly-1-(3,5-bis(trifluoromethyl)phenyl)-3-(5-ethynylpyridin-2-yl)thioharnstoff *poly-90*

Es wurde eine Polymerisation nach AAV 4 durchgeführt deren Ergebnisse in Tabelle 6-11 zusammengefasst sind.

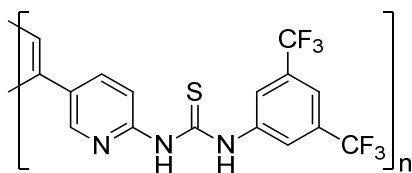


Tabelle 6-11: Polymerisation von **90** nach AAV 5

Polymer	[M]/[I] ^a	Nr&62 [mmol]	[(Rh(nbd)Cl) ₂] [μmol]	THF [mL]	TEA [mL]	Ausbeute [mg/%]
NM-359	1:200	0.26	1.28	5	0.5	84 / 80

[a] Monomer/Initiator Verhältnis

Das Produkt *poly-90* erwies sich als unlöslich in allen üblichen Lösungsmitteln, so dass nur eine Raman-spektroskopische Untersuchung durchgeführt wurde (Abbildung 6-1).

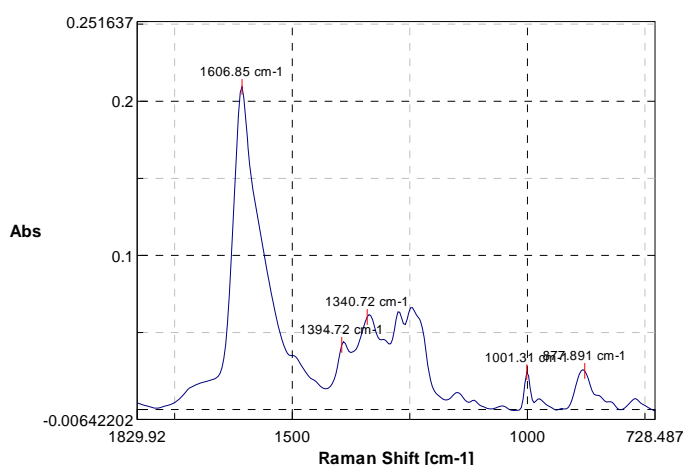


Abbildung 6-1: Raman-Spektrum von *poly-90*.

6.6.1.7 Poly-1-(3,5-bis(trifluoromethyl)phenyl)-3-(5-ethynylpyridin-2-yl)thioharnstoff-co-N-(4-Ethynylbenzoyl)-L-valin-*n*-decylester *poly-83-co-90*

Es wurden Polymerisationen nach AAV 5 mit verschiedenen Monomer Verhältnissen durchgeführt deren Ergebnisse in Tabelle 6-12 zusammengefasst sind.

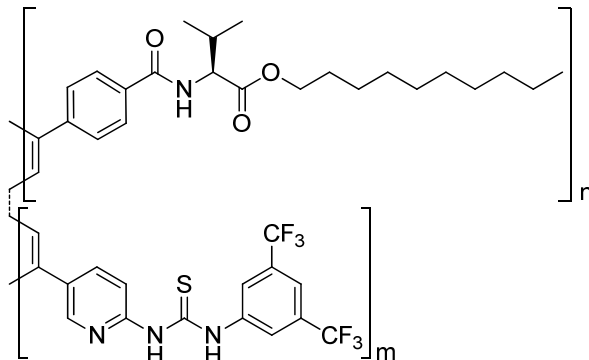


Tabelle 6-12: Polymerisation von *poly-83-co-90* nach AAV 4

Polymer	[M]/[I] ^a	90 [mmol]	83 [mmol]	[(Rh(nbd)Cl) ₂] [μmol]	THF [mL]	TEA [mL]	Ausbeute [mg/%]
NM-358	1:1200	0.13	0.64	0.64	5	0.5	240 / 81
NM-392	1:1010	0.009	0.78	0.78	5	0.2	280 / 93

[a] Monomer/Initiator Verhältnis

Da sich das Polymer *poly-83-co-90* NM-358 ebenfalls als unlöslich in allen üblichen Lösungsmitteln erwies, wurde hier keine weitere Analytik durchgeführt. Polymer NM-392 dagegen war gut löslich in verschiedenen Lösungsmitteln. Das mittlere Molekulargewicht des Polymers ist jedoch größer als die zur Verfügung stehende Gelpermeationschromatographie-Referenz ($M_N > 1200000 \text{ g/mol}$). Das in Abbildung 6-2 dargestellte Elutionsdiagramm zeigt eine starke Verbreiterung, was auf einen hohen PDI hindeutet. Die Signale bei über 20 mL sind Artefakte der GPC-Säule und der Hauptpeak bei ca. 24 mL Toluol.

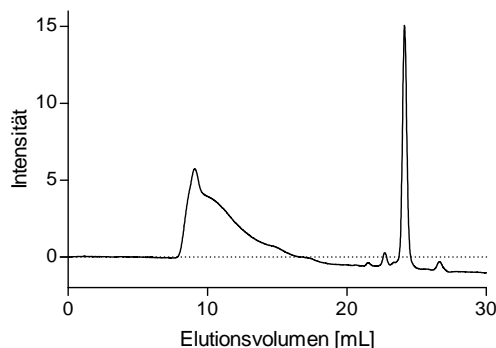


Abbildung 6-2: Elutionsdiagramm von *poly-83-co-90* in THF.

6.6.1.8 Poly-*N*-(4-Ethynylbenzoyl)-*L*-valin-*n*-undecenylester co-*N*-(4-Ethynylbenzoyl)-*L*-valin-*n*-decylester *poly-83-co-106*

Es wurde eine Polymerisation nach AAV 5 durchgeführt deren Ergebnisse in Tabelle 6-11 zusammengefasst sind.

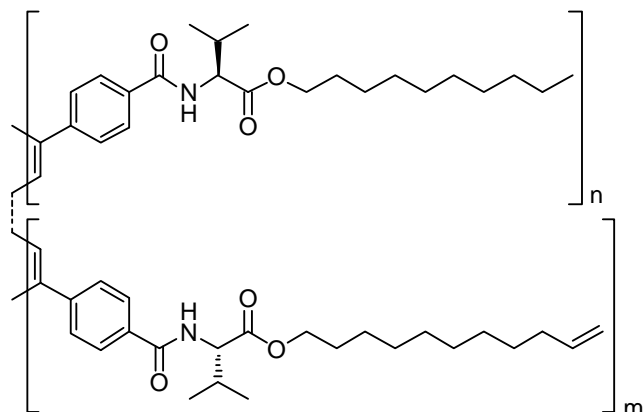


Tabelle 6-13: Polymerisation von *poly-83-co-106* nach AAV 4

Polymer	[M]/[I] ^a	Nr&43 [mmol]	Nr&62 [mmol]	[(Rh(nbd)Cl) ₂] [μmol]	THF [mL]	TEA [mL]	Ausbeute [mg/%]
NM-300	1:1200	0.21	1.04	0.64	1	0.15	410 / 85

[a] Monomer/Initiator Verhältnis

Die Daten der GPC-Analysenergebnisse in Tetrahydrofuran sind in Tabelle 6-14 dargestellt.

Tabelle 6-14: GPC-Analysen des *poly-83-co-106* in THF.

Polymer	[M]/[I] ^a	M _n [g/mol]	M _w [g/mol]	M _p [g/mol]	PDI
NM-300	1:1200	7.40*10 ⁴	6.59*10 ⁶	1.82*10 ⁷	89.4

6.7 Versuche zur Quervernetzung

6.7.1 AAV 5: Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Quervernetzung Vinyl-funktionalisierten Polyacetylenen durch Hydrosilylierung

Die Hydrosilylierungen wurden in Anlehnung an die Arbeiten von Sabourault *et al.*^[161] durchgeführt.

Das Polymer bzw. Copolymer (1 Äq.) wurde in einem Schlenkkolben vorgelegt und im angegebenen Lösungsmittel gelöst. Zu dieser Lösung wurden 1,1,3,3,5,5-Hexamethyltri-siloxan sowie der Karstedt-Katalysator (Hexachlororplatinssäure und Divinylsiloxan) gegeben. Die Lösung wurde 3 min gut durchmischt und anschließend 16 h auf 45°C erhitzt. Man erhielt ein gelbliches Gel mit Gaseinschlüssen.

Tabelle 6-15: Hydrosylierung von *poly-106* (NM-284) und *poly-83-co-106* (NM-300).

Polymer	Polymer [mmol]	Hexamethyltrisiloxan [mmol]	Katalysator [μmol]	Lösungsmittel	Lösungsmittelvolumen [mL]	Experiment
NM-284	0.19	0.19	3.7	Toluol	5	NM-291
NM-284	0.14	0.07	1.4	THF	5	NM-297
NM-284	0.25	0.1	2.54	THF	1	NM-316
NM-300	0.25	0.05	0.48	THF	5	NM-303
NM-300	0.25	0.05	0.48	THF	1	NM-313

6.8 Untersuchung der Orientierungseigenschaften von *poly-83*

6.8.1 Präparation der flüssigkristallinen Proben

Die untersuchten flüssigkristallinen Phasen wurden direkt in einem NMR-Röhrchen hergestellt. Als Kapillaren wurden Schmelzpunktröhrchen mit einer Wandstärke von 1.5 mm verwendet. Der zu untersuchende Analyt wurde in dem entsprechenden Lösungsmittel gelöst und als Maßlösung verwendet. Ein Glasstab mit einem Durchmesser von 4.8 mm wurde verwendet. Die verwendeten Lösungsmittel wurden über Molsieb getrocknet, Chloroform- d_1 wurde zusätzlich frisch über Calciumhydrid destilliert. Es wurden 528-PP-8 NMR-Röhrchen der Marke Wilmad verwendet. Zum besseren Verständnis sind die notwendigen Utensilien in Abbildung 6-3 dargestellt.

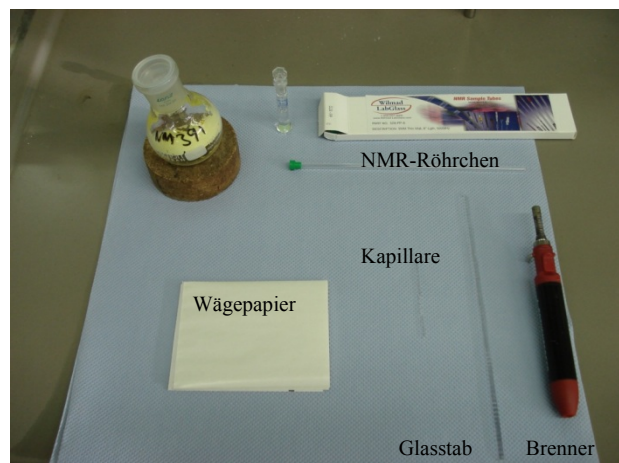


Abbildung 6-3: Notwendige Utensilien zur Präparation einer flüssigkristallinen Phase von *poly-83*. Langes NMR-Röhrchen, Wägebapier, Glasstab, Kappilare und Brenner.

Es wurden zuerst die Massen von NMR-Röhrchen und Kappilare bestimmt anschließend eine entsprechende Menge Polymer abgewogen und in einen Wägebapier zu kleinen Röllchen verdichtet (Abbildung 6-4).

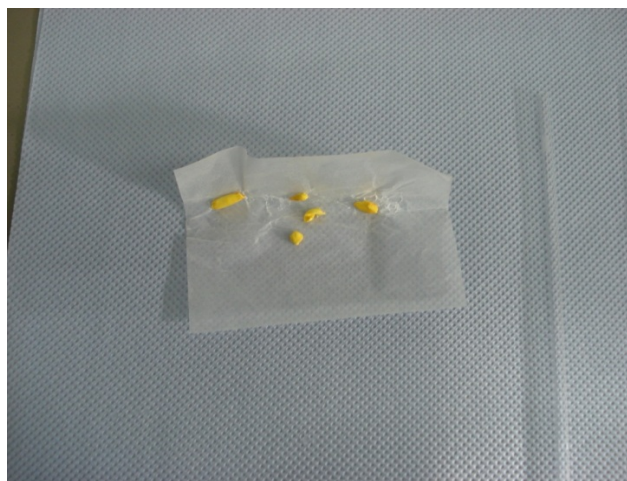


Abbildung 6-4: Abgewogenes und verdichtetes *poly-83*.

Das verdichtete Polymer wurde dann in das NMR Röhrchen überführt und mit Hilfe eines Glastabes mit sanftem Druck nach unten geschoben geschoben (Abbildung 6-5).



Abbildung 6-5: Verdichtetes Polymer mit einem Glastab heruntergeschoben.

Um die gewünschte Konzentration der flüssigkristallinen Phase einzustellen wurde dann eine entsprechende Menge der Analyt-Maßlösung in das NMR-Röhrchen eingewogen und die Kappilare hinzugefügt. Damit durch Verdunstung etc. keine Veränderung der eingestellten Konzentration mehr auftreten konnten, wurde das NMR-Röhrchen direkt im Anschluß abgeschmolzen (Abbildung 6-6).



Abbildung 6-6: Abschmelzen der flüssigkristallinen Probe.

Die so erhaltenen Proben wurden dann durch mehrmaliges Zentrifugieren homogenisiert. Dabei wurde eine Handzentrifuge der Firma Rotina verwendet, und ein speziell angefertigter Rotor mit 30 cm Länge verwendet.



Abbildung 6-7: Verwendete Rotina Handzentrifuge mit 30 cm Rotor und Einsetzen für die NMR-Röhrchen.

Bei der Zentrifugation in Richtung des frisch abgeschmolzenen Endes musste besonders vorsichtig vorgegangen werden, da dort das Glas besonders dünn ist und daher leicht von der Kapillare durchschlagen werden konnte. Die so homogenisierten Proben wurden dann in das Spektrometer überführt.

6.8.2 Durchführung der NMR-Experimente

Alle NMR-Experimente an den flüssigkristallinen Phasen wurden an einem 500 MHz NMR-Spektrometer der Firma Bruker wenn nicht anders angegeben bei 300 K durchgeführt. Es wurde ein triple-broadband-inverse Probenkopf (TBI) mit z-Gradient verwendet.

Es wurde auf das DMSO-Signal der Kappilare gelockt und dann die flüssigkristalline Probe für zwei Stunden im Magnetfeld equilibriert. Danach wurde das CLIP-HSQC Experiment durchgeführt (Pulssequenz befindet sich im Anhang 7.3). Es wurden 16 Scans zur Verbesserung des Signal/Rausch-Verhältnisses eingestellt. In der direkten Dimension wurden 1 k Datenpunkte über eine Spektralbreite von 10 ppm. In der indirekten Dimension wurden 4 k Datenpunkte über eine Spektralbreite von 65 ppm aufgenommen. Das Spektrum wurde in der direkten Dimension mit einer exponentiellen Fensterfunktion (3 Hz) prozessiert. In der indirekten Dimension wurde es mit einer $\pi/2$ -phasenverschobenen quadrierten Sinusfunktion (QSINE) prozessiert. Es wurden jeweils vor und nach dem Experiment ^2H -NMR Spektren vom Lösungsmittel der Phase aufgenommen um die Stabilität und die Stärke der Aufspaltung der Phase zu prüfen.

Die Gesamtkopplungskonstanten T_{C-H} wurden an den entsprechenden Stellen der CLIP-HSQC Spektren extrahiert.

Dazu wurde jeweils die entsprechende Spur des Spektrums zweimal ausgelesen und phasenkorrigiert. Diese beiden Spektren wurden dann übereinander gelegt, und dann ein Spektrum relativ zum anderen verschoben und dabei die Integrale beobachtet. So wurde das zu untersuchende aufgespaltene Signal übereinandergelegt und dann so verschoben, dass es mit dem zweiten Signal zu Deckung kam. Bei minimalen Integral wurde die Gesamtkopplungskonstante T abgelesen. Dieser Prozess wurde für jedes Signal dreimal wiederholt, aus den drei Werten wurde der Mittelwert und der mittlere Fehler ermittelt. Beide Werte wurden dann für die Berechnung mit HotFCHT benutzt.

7 Anhang

7.1 Literatur

- [1] A. Behr, *Angewandte homogene Katalyse, Vol. Wiley-VCH, Weinheim*, **2008**.
- [2] a) T. J. Dickerson, N. N. Reed, K. D. Janda, *Chemical Reviews* **2002**, *102*, 3325-3344; b) P. Lin, *Tetrahedron: Asymmetry* **1998**, *9*, 1457-1477.
- [3] a) R. B. Merrifield, *Angewandte Chemie International Edition* **1985**, *24*, 799-810; b) R. L. Letsinger, V. Mahadevan, *Journal of the American Chemical Society* **1966**, *88*, 5319-5324.
- [4] E. Bayer, V. Schurig, *Angewandte Chemie International Edition in English* **1975**, *14*, 493-494.
- [5] D. E. Bergbreiter, *Chemical Reviews* **2002**, *102*, 3345-3384.
- [6] A. K. Möller, Dissertation thesis, TU Darmstadt (Darmstadt), **2009**.
- [7] L. Pu, *Tetrahedron: Asymmetry* **1998**, *9*, 1457-1477.
- [8] S. R. Gilbertson, X. Wang, *Tetrahedron Letters* **1996**, *37*, 6475-6478.
- [9] M. Reggelin, M. Schultz, M. Holbach, *Angewandte Chemie International Edition* **2002**, *41*, 1614-1617.
- [10] M. Reggelin, S. Doerr, M. Klusmann, M. Schultz, M. Holbach, *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* **2004**, *101*, 5461-5466.
- [11] P. I. Dalko, L. Moisan, *Angewandte Chemie International Edition* **2001**, *40*, 3726-3748.
- [12] G. Bredig, P. S. Fiske, *Biochemische Zeitschrift* **1912**, *46*.
- [13] U. Eder, G. Sauer, R. Wiechert, *Angewandte Chemie* **1971**, *83*, 492-493.
- [14] Z. G. Hajos, D. R. Parrish, *Journal of Organic Chemistry* **1974**, *39*, 1615-1621.
- [15] B. List, R. A. Lerner, C. F. Barbas, *Journal of the American Chemical Society* **2000**, *122*, 2395-2396.
- [16] K. A. Ahrendt, C. J. Borths, D. W. C. MacMillan, *Journal of the American Chemical Society* **2000**, *122*, 4243-4244.
- [17] D. W. C. MacMillan, *Nature* **2008**, *455*, 304-308.
- [18] a) J. Seayad, B. List, *Organic & Biomolecular Chemistry* **2005**, *3*, 719-724; b) B. List, *Accounts of Chemical Research* **2004**, *37*, 548-557.
- [19] W. Notz, F. Tanaka, C. F. Barbas, *Accounts of Chemical Research* **2004**, *37*, 580-591.
- [20] A. Erkkilä, I. Majander, P. M. Pihko, *Chemical Reviews* **2007**, *107*, 5416-5470.
- [21] a) S. J. Connon, *Chemical Communications* **2008**, 2499-2510; b) U. H. Dolling, P. Davis, E. J. J. Grabowski, *Journal of the American Chemical Society* **1984**, *106*, 446-447.
- [22] N. Adam, *Angewandte Chemie International Edition* **1999**, *38*, 1583-1585.
- [23] E. J. Corey, M. J. Grogan, *Organic Letters* **1999**, *1*, 157-160.
- [24] P. R. Schreiner, *Chemical Society Reviews* **2003**, *32*, 289-296.
- [25] A. Takahiko, I. Junji, F. Kohei, *Advanced Synthesis & Catalysis* **2006**, *348*, 999-1010.
- [26] S. Hecht, *Foldamers: Structures, Properties, and Applications, 1st ed.*, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, **2007**.
- [27] J. J. L. M. Cornelissen, A. E. Rowan, R. J. M. Nolte, N. A. J. M. Sommerdijk, *Chemical Reviews* **2001**, *101*, 4039-4070.
- [28] T. Nakano, Y. Okamoto, *Chemical Reviews* **2001**, *101*, 4013-4038.
- [29] C. A. Müller, T. Hoffart, M. Holbach, M. Reggelin, *Macromolecules* **2005**, *38*, 5375-5380.

- [30] K. Mislow, *Accounts of Chemical Research* **1976**, *9*, 26-33.
- [31] F. Millich, in *Polymerization Reactions, Vol. 19*, Springer Berlin / Heidelberg, **1975**, pp. 117-141.
- [32] M. Ishikawa, K. Maeda, Y. Mitsutsuji, E. Yashima, *Journal of the American Chemical Society* **2003**, *126*, 732-733.
- [33] M. Suginome, Y. Ito, in *Polymer Synthesis, Vol. 171*, Springer Berlin / Heidelberg, **2004**, pp. 77-136.
- [34] W. Drenth, R. J. M. Nolte, *Accounts of Chemical Research* **1979**, *12*, 30-35.
- [35] J. J. L. M. Cornelissen, J. J. J. M. Donners, R. de Gelder, W. S. Graswinckel, G. A. Metselaar, A. E. Rowan, N. A. J. M. Sommerdijk, R. J. M. Nolte, *Science* **2001**, *293*, 676-680.
- [36] a) G. A. Metselaar, P. J. H. M. Adams, R. J. M. Nolte, J. J. L. M. Cornelissen, A. E. Rowan, *Chemistry – A European Journal* **2007**, *13*, 950-960; b) J. J. L. M. Cornelissen, W. S. Graswinckel, P. J. H. M. Adams, G. H. Nachtegaal, A. P. M. Kentgens, N. A. J. M. Sommerdijk, R. J. M. Nolte, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **2001**, *39*, 4255-4264.
- [37] a) K. Okoshi, K. Nagai, T. Kajitani, S.-i. Sakurai, E. Yashima, *Macromolecules* **2008**, *41*, 7752-7754; b) P. Samori, C. Ecker, I. Gössl, P. A. J. de Witte, J. J. L. M. Cornelissen, G. A. Metselaar, M. B. J. Otten, A. E. Rowan, R. J. M. Nolte, J. P. Rabe, *Macromolecules* **2002**, *35*, 5290-5294.
- [38] G. A. Metselaar, J. J. L. M. Cornelissen, A. E. Rowan, R. J. M. Nolte, *Angewandte Chemie International Edition* **2005**, *44*, 1990-1993.
- [39] T. Kajitani, K. Okoshi, S.-i. Sakurai, J. Kumaki, E. Yashima, *Journal of the American Chemical Society* **2006**, *128*, 708-709.
- [40] Y. Ito, E. Ihara, M. Hirai, H. Ohsaki, A. Ohnishi, M. Murakami, *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications* **1990**, 403-405.
- [41] a) Y. Ito, T. Miyake, T. Ohara, M. Suginome, *Macromolecules* **1998**, *31*, 1697-1699; b) Y. Ito, T. Miyake, S. Hatano, R. Shima, T. Ohara, M. Suginome, *Journal of the American Chemical Society* **1998**, *120*, 11880-11893; c) T. Yamamoto, T. Yamada, Y. Nagata, M. Suginome, *Journal of the American Chemical Society* **2010**, *132*, 7899-7901.
- [42] Y. Ito, E. Ihara, M. Murakami, *Angewandte Chemie* **1992**, *104*, 1508-1510.
- [43] M. Suginome, S. Collet, Y. Ito, *Organic Letters* **2002**, *4*, 351-354.
- [44] M. M. Green, M. P. Reidy, R. D. Johnson, G. Darling, D. J. O'Leary, G. Willson, *Journal of the American Chemical Society* **1989**, *111*, 6452-6454.
- [45] M. M. Green, B. A. Garetz, B. Munoz, H. Chang, S. Hoke, R. G. Cooks, *Journal of the American Chemical Society* **1995**, *117*, 4181-4182.
- [46] M. M. Green, N. C. Peterson, T. Sato, A. Teramoto, R. Cook, S. Lifson, *Science* **1995**, *268*, 1860-1866.
- [47] a) M. Fujiki, J. R. Koe, K. Terao, T. Sato, A. Teramoto, J. Watanabe, *Polymer Journal* **2003**, *35*, 297; b) T. Sato, K. Terao, A. Teramoto, M. Fujiki, *Polymer* **2003**, *44*, 5477-5495.
- [48] a) J. Liu, J. W. Y. Lam, B. Z. Tang, *Chemical Reviews* **2009**; b) J. W. Y. Lam, B. Z. Tang, *Accounts of Chemical Research* **2005**, *38*, 745-754.
- [49] M. Goodman, S.-c. Chen, *Macromolecules* **1970**, *3*, 398-402.
- [50] V. Shashoua, *Journal of the American Chemical Society* **1959**, *81*, 3156-3156.
- [51] S. Lifson, M. M. Green, C. Andreola, N. C. Peterson, *Journal of the American Chemical Society* **1989**, *111*, 8850-8858.
- [52] a) R. D. Miller, J. Michl, *Chemical Reviews* **1989**, *89*, 1359-1410; b) C. Mueller, **2001**.

- [53] M. Fujiki, *Journal of the American Chemical Society* **1994**, *116*, 6017-6018.
- [54] M. Fujiki, *Journal of Organometallic Chemistry* **2003**, *685*, 15-34.
- [55] S.-Y. Kim, A. Saxena, G. Kwak, M. Fujiki, Y. Kawakami, *Chemical Communications* **2004**, 538-539.
- [56] T. Kawabe, M. Naito, M. Fujiki, *Polymer Journal* **2008**, *40*, 317-326.
- [57] G. Natta, G. Mazzanti, P. Corradini, *Atti accad. nazl. Lincei Rend. Classe sci. fis. mat. e nat.* **1958**, *25*, 3-12.
- [58] A. Furlani, C. Napoletano, M. V. Russo, A. Camus, N. Marsich, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **1989**, *27*, 75-86.
- [59] W. Yang, M. Tabata, S. Kobayashi, K. Yokota, A. Shimizu, *Polymer Journal* **1991**, *23*, 1135-1138.
- [60] Y. Kishimoto, P. Eckerle, T. Miyatake, M. Kainosho, A. Ono, T. Ikariya, R. Noyori, *Journal of the American Chemical Society* **1999**, *121*, 12035-12044.
- [61] C. I. Simionescu, V. Percec, *Journal of Polymer Science: Polymer Symposia* **1980**, *67*, 43-71.
- [62] F. Ciardelli, S. Lanzillo, O. Pieroni, *Macromolecules* **1974**, *7*, 174-179.
- [63] J. S. Moore, C. B. Gorman, R. H. Grubbs, *Journal of the American Chemical Society* **1991**, *113*, 1704-1712.
- [64] E. Yashima, S. Huang, T. Matsushima, Y. Okamoto, *Macromolecules* **1995**, *28*, 4184-4193.
- [65] Y. Ashida, T. Sato, K. Morino, K. Maeda, Y. Okamoto, E. Yashima, *Macromolecules* **2003**, *36*, 3345-3350.
- [66] R. Nomura, J. Tabei, S. Nishiura, T. Masuda, *Macromolecules* **2002**, *36*, 561-564.
- [67] K. Okoshi, K. Sakajiri, J. Kumaki, E. Yashima, *Macromolecules* **2005**, *38*, 4061-4064.
- [68] Y. Hu, R. Liu, F. Sanda, T. Masuda, *Polymer Bulletin* **2008**, *60*, 159-167.
- [69] K. Okoshi, S.-i. Sakurai, S. Ohsawa, J. Kumaki, E. Yashima, *Angewandte Chemie International Edition* **2006**, *45*, 8173-8176.
- [70] Y. M. Eiji Yashima, Yoshio Okamoto, *Polymer Journal* **1999**, *31*, 1033.
- [71] K. Maeda, K. Tanaka, K. Morino, E. Yashima, *Macromolecules* **2007**, *40*, 6783-6785.
- [72] E. Yashima, S. Huang, Y. Okamoto, *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications* **1994**, 1811-1812.
- [73] T. Aoki, T. Kaneko, *Polymer Journal* **2005**, *37*, 717-735.
- [74] a) M. Masao, T. Kazumi, N. Kanji, Y. Eiji, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **2010**, *48*, 1383-1390; b) S. Ryosuke, Y. Takafumi, O. Issei, K. Ryohei, S. Toshifumi, K. Toyoji, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **2010**, *48*, 1197-1206.
- [75] W. G. Miller, *Annual Review of Physical Chemistry* **1978**, *29*, 519-535.
- [76] R. E. Hurd, *Journal of Magnetic Resonance (1969)* **1990**, *87*, 422-428.
- [77] L. Verdier, P. Sakhaii, M. Zweckstetter, C. Griesinger, *Journal of Magnetic Resonance* **2003**, *163*, 353-359.
- [78] A. G. Palmer, J. Cavanagh, P. E. Wright, M. Rance, *Journal of Magnetic Resonance (1969)* **1991**, *93*, 151-170.
- [79] A. Bax, M. F. Summers, *Journal of the American Chemical Society* **1986**, *108*, 2093-2094.
- [80] B. Reif, M. Köck, R. Kerssebaum, H. Kang, W. Fenical, C. Griesinger, *Journal of Magnetic Resonance, Series A* **1996**, *118*, 282-285.
- [81] L. Braunschweiler, R. R. Ernst, *Journal of Magnetic Resonance (1969)* **1983**, *53*, 521-528.
- [82] R. E. Hurd, B. K. John, *Journal of Magnetic Resonance (1969)* **1991**, *91*, 648-653.

- [83] a) M. Karplus, *The Journal of Chemical Physics* **1959**, 30, 11-15; b) M. Karplus, *Journal of the American Chemical Society* **1963**, 85, 2870-2871.
- [84] A. W. Overhauser, *Physical Review* **1953**, 92, 411.
- [85] a) J. Jeener, B. H. Meier, P. Bachmann, R. R. Ernst, *The Journal of Chemical Physics* **1979**, 71, 4546-4553; b) A. Bax, D. G. Davis, *Journal of Magnetic Resonance* **1985**, 63, 207-213.
- [86] G. M. Crippen, T. F. Havel, *Distance Geometry and Molecular Conformation*, **1988**.
- [87] a) M. Reggelin, H. Hoffmann, M. Koeck, D. F. Mierke, *Journal of the American Chemical Society* **1992**, 114, 3272-3277; b) M. Reggelin, M. Köck, K. Conde-Frieboes, D. Mierke, *Angewandte Chemie International Edition* **1994**, 33, 753-755.
- [88] a) N. Tjandra, A. Bax, *Science* **1997**, 278, 1111-1114; b) J. R. Tolman, J. M. Flanagan, M. A. Kennedy, J. H. Prestegard, *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* **1995**, 92, 9279-9283.
- [89] J. R. Tolman, K. Ruan, *Chemical Reviews* **2006**, 106, 1720-1736.
- [90] a) C. M. Thiele, S. Berger, *Organic Letters* **2003**, 5, 705-708; b) C. Aroulanda, P. Lesot, D. Merlet, J. Courtieu, *The Journal of Physical Chemistry A* **2003**, 107, 10911-10918; c) C. M. Thiele, *European Journal of Organic Chemistry* **2008**, 2008, 5673-5685.
- [91] M. H. Levitt, *Spin Dynamics: Basics of Nuclear Magnetic Resonance*, 2nd Edition, **2008**.
- [92] D. W. C. Timothy, in *Tetrahedron Organic Chemistry Series*, Vol. Volume 19, Elsevier, **1999**, pp. 341-372.
- [93] C. M. Thiele, *Concepts in Magnetic Resonance Part A* **2007**, 30A, 65-80.
- [94] W. L. Meerts, C. A. de Lange, A. C. J. Weber, E. E. Burnell, *Chemical Physics Letters* **2007**, 441, 342-346.
- [95] A. Saupe, *Zeitschrift für Naturforschung* **1964**, 19a, 161-171.
- [96] F. Kramer, M. V. Deshmukh, H. Kessler, S. J. Glaser, *Concepts in Magnetic Resonance Part A* **2004**, 21A, 10-21.
- [97] a) J. A. Losonczi, M. Andrec, M. W. F. Fischer, J. H. Prestegard, *Journal of Magnetic Resonance* **1999**, 138, 334-342; b) V. Schmidts, (TU Darmstadt), **2008**.
- [98] J. Yan, A. D. Kline, H. Mo, M. J. Shapiro, E. R. Zartler, *The Journal of Organic Chemistry* **2003**, 68, 1786-1795.
- [99] I. Canet, J. Courtieu, A. Loewenstein, A. Meddour, J. M. Pechine, *Journal of the American Chemical Society* **1995**, 117, 6520-6526.
- [100] J. C. Freudenberger, P. Spiteller, R. Bauer, H. Kessler, B. Luy, *Journal of the American Chemical Society* **2004**, 126, 14690-14691.
- [101] J. C. Freudenberger, S. Knör, K. Kobzar, D. Heckmann, T. Paululat, H. Kessler, B. Luy, *Angewandte Chemie International Edition* **2005**, 44, 423-426.
- [102] C. M. Thiele, A. Marx, R. Berger, J. Fischer, M. Biel, A. Giannis, *Angewandte Chemie International Edition* **2006**, 45, 4455-4460.
- [103] A. Schuetz, J. Junker, A. Leonov, O. F. Lange, T. F. Molinski, C. Griesinger, *Journal of the American Chemical Society* **2007**, 129, 15114-15115.
- [104] A. Schuetz, T. Murakami, N. Takada, J. Junker, M. Hashimoto, C. Griesinger, *Angewandte Chemie International Edition* **2008**, 47, 2032-2034.
- [105] C. Farès, J. Hassfeld, D. Menche, T. Carlomagno, *Angewandte Chemie International Edition* **2008**, 47, 3722-3726.
- [106] J. H. Prestegard, *Nature: Structural & molecular biology* **1998**.
- [107] M. R. Hansen, L. Mueller, A. Pardi, *Nature: Structural & molecular biology* **1998**, 5, 1065-1074.
- [108] K. Kobzar, H. Kessler, B. Luy, *Angewandte Chemie* **2005**, 117, 3205-3207.

- [109] B. Luy, K. Kobzar, H. Kessler, *Angewandte Chemie* **2004**, *116*, 1112-1115.
- [110] C. M. Thiele, *The Journal of Organic Chemistry* **2004**, *69*, 7403-7413.
- [111] B. Deloche, E. T. Samulski, *Macromolecules* **1981**, *14*, 575-581.
- [112] B. Luy, *Journal of the Indian Institute of Science* **2010**, *90*, 119-132.
- [113] G. Kummerlöwe, J. Auernheimer, A. Lendlein, B. Luy, *Journal of the American Chemical Society* **2007**, *129*, 6080-6081.
- [114] F. C. Bawden, N. W. Pirie, *Proceedings of the Royal Society of London. Series B - Biological Sciences* **1937**, *123*, 274-320.
- [115] A. Elliott, E. J. Ambrose, *Discussions of the Faraday Society* **1950**, *9*, 246-251.
- [116] T. Sato, Y. Sato, Y. Umemura, A. Teramoto, Y. Nagamura, J. Wagner, D. Weng, Y. Okamoto, K. Hatada, M. M. Green, *Macromolecules* **1993**, *26*, 4551-4559.
- [117] J. Kim, B. M. Novak, A. J. Waddon, *Macromolecules* **2004**, *37*, 1660-1662.
- [118] K. Nagai, K. Okoshi, S.-i. Sakurai, M. Banno, A. K. M. F. Azam, M. Kamigaito, Y. Okamoto, E. Yashima, *Macromolecules* **2010**, *43*, 7386-7390.
- [119] L. Onsager, *Annals of the New York Academy of Sciences* **1949**, *51*, 627-659.
- [120] M. Rubinstein, R. H. Colby, *Polymer Physics*, Oxford University Press, **2003**.
- [121] a) W. Kuhn, *Kolloid-Zeitschrift; Polymer Science* **1934**, *68*, 2-15; b) W. Kuhn, *Kolloid-Zeitschrift; Polymer Science* **1936**, *76*, 258-271.
- [122] A. R. Khokhlov, *Physics Letters A* **1978**, *68*, 135-136.
- [123] a) A. R. Khokhlov, A. N. Semenov, *Physica A: Statistical and Theoretical Physics* **1981**, *108*, 546-556; b) A. R. Khokhlov, A. N. Semenov, *Physica A: Statistical and Theoretical Physics* **1982**, *112*, 605-614.
- [124] D. B. DuPre, S.-j. Yang, *The Journal of Chemical Physics* **1991**, *94*, 7466-7477.
- [125] P. Lesot, M. Sarfati, J. Courtieu, *Chemistry – A European Journal* **2003**, *9*, 1724-1745.
- [126] L. Arnold, A. Marx, C. M. Thiele, M. Reggelin, *Chemistry – A European Journal* **2010**, *16*, 10342-10346.
- [127] P. Lesot, D. Merlet, A. Meddour, J. Courtieu, A. Loewenstein, *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions* **1995**, *91*, 1371-1375.
- [128] Y. Zhao, J. Rodrigo, A. H. Hoveyda, M. L. Snapper, *Nature* **2006**, *443*, 67-70.
- [129] J. Tabei, R. Nomura, F. Sanda, T. Masuda, *Macromolecules* **2004**, *37*, 1175-1179.
- [130] R. Nomura, J. Tabei, T. Masuda, *Journal of the American Chemical Society* **2001**, *123*, 8430-8431.
- [131] V. Petersen, TU Darmstadt **2007**.
- [132] a) P. R. Schreiner, A. Wittkopp, *Organic Letters* **2002**, *4*, 217-220; b) A. Wittkopp, P. R. Schreiner, *Chemistry – A European Journal* **2003**, *9*, 407-414.
- [133] C. Rampalagos, D. W. Wulff, *Advanced Synthesis & Catalysis* **2008**, *350*, 1785-1790.
- [134] Y. Sohtome, N. Takemura, R. Takagi, Y. Hashimoto, K. Nagasawa, *Tetrahedron* **2008**, *64*, 9423-9429.
- [135] O. Kento, S. Shin-ichiro, O. Sousuke, K. Jiro, Y. Eiji, *Angewandte Chemie International Edition* **2006**, *45*, 8173-8176.
- [136] W. A. Giovanni, B. Mario, M. S. M. Humberto, A. C. B. Atualpa, M. Feliu, N. E. Marcos, C. Fernando, *Chemistry - A European Journal* **2009**, *15*, 12460-12469.
- [137] M. Kotke, P. R. Schreiner, *Tetrahedron* **2006**, *62*, 434-439.
- [138] a) N. J. A. Martin, X. Cheng, B. List, *Journal of the American Chemical Society* **2008**, *130*, 13862-13863; b) Z. Zhang, P. R. Schreiner, *Synthesis* **2007**, *16*, 2559-2564.
- [139] E. Fischer, A. Speier, *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft* **1895**, *28*, 3252-3258.
- [140] J. Deng, B. Chen, X. Luo, W. Yang, *Macromolecules* **2009**, *42*, 933-938.

- [141] M. Tabata, T. Sone, Y. Sadahiro, *Macromolecular Chemistry and Physics* **1999**, *200*, 265-282.
- [142] K. Nagarajan, M. Nair, S. Shenoy, G. Kartha, *Journal of Chemical Sciences* **1983**, *92*, 99-106.
- [143] B. Hammouda, *NIST-Tutorial* **1995**.
- [144] G. R. Desiraju, *Encyclopedia of Supramolecular Chemistry* **2004**, 658 - 665.
- [145] a) K. Okoshi, T. Kajitani, K. Nagai, E. Yashima, *Macromolecules* **2007**, *41*, 258-261; b) A. Krupp, Diploma thesis, TU Darmstadt (Darmstadt), **2009**.
- [146] A. Marx, T. Christina, *Chemistry - A European Journal* **2009**, *15*, 254-260.
- [147] A. Marx, B. Böttcher, C. M. Thiele, *Chemistry – A European Journal* **2010**, *16*, 1656-1663.
- [148] A. Enthart, J. C. Freudenberger, J. Furrer, H. Kessler, B. Luy, *Journal of Magnetic Resonance* **2008**, *192*, 314-322.
- [149] R. Berger, C. Fischer, M. Klessinger, *The Journal of Physical Chemistry A* **1998**, *102*, 7157-7167.
- [150] a) C. Aroulanda, M. Sarfati, J. Courtieu, P. Lesot, *Enantiomer* **2001**, *6*, 281-287; b) M. Sarfati, P. Lesot, D. Merlet, J. Courtieu, *Chemical Communications* **2000**, 2069-2081.
- [151] A. K. Yan, C. J. Langmead, B. R. Donald, *The International Journal of Robotics Research* **2005**, *24*, 165-182.
- [152] R. B. Woodward, M. P. Cava, W. D. Ollis, A. Hunger, H. U. Daeniker, K. Schenker, *Journal of the American Chemical Society* **1954**, *76*, 4749-4751.
- [153] R. Nomura, K. Yamada, J. Tabei, Y. Takakura, T. Takigawa, T. Masuda, *Macromolecules* **2003**, *36*, 6939-6941.
- [154] A. K. Roy, A. F. H. Robert West, J. F. Mark, in *Advances in Organometallic Chemistry*, Vol. Volume 55, Academic Press, **2007**, pp. 1-59.
- [155] a) A. V. Malkov, M. Bell, M. Orsini, D. Pernazza, A. Massa, P. Herrmann, P. Meghani, P. Kocovska, *The Journal of Organic Chemistry* **2003**, *68*, 9659-9668; b) R. C. Pratt, B. G. G. Lohmeijer, D. A. Long, R. M. Waymouth, J. L. Hedrick, *Journal of the American Chemical Society* **2006**, *128*, 4556-4557; c) D. Simoni, R. Rondanin, M. Morini, R. Baruchello, F. P. Invidiata, *Tetrahedron Letters* **2000**, *41*, 1607-1610; d) F. M. Menger, D. J. McCann, *The Journal of Organic Chemistry* **1985**, *50*, 3928-3930; e) M. T. Barros, A. M. Faísca Phillips, *European Journal of Organic Chemistry* **2007**, *2007*, 178-185.
- [156] M. Nakajima, Y. Sasaki, H. Iwamoto, S.-i. Hashimoto, *Tetrahedron Letters* **1998**, *39*, 87-88.
- [157] G. R. Fulmer, A. J. M. Miller, N. H. Sherden, H. E. Gottlieb, A. Nudelman, B. M. Stoltz, J. E. Bercaw, K. I. Goldberg, *Organometallics* **2010**, *29*, 2176-2179.
- [158] M. Kotke, P. R. Schreiner, *Synthesis* **2007**, *2007*, 779,790.
- [159] N. Yamada, K. Okuyama, T. Serizawa, M. Kawasaki, S. Oshima, *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 2* **1996**, 2707-2713.
- [160] a) E. Baumann, *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft* **1886**, *19*, 3218-3222; b) C. Schotten, *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft* **1884**, *17*, 2544-2547.
- [161] N. Sabourault, G. r. Mignani, A. Wagner, C. Mioskowski, *Organic Letters* **2002**, *4*, 2117-2119.

7.2 Daten und Datenanpassungen Kleinwinkel-Neutronenstreuung

FRM2, München

28.-29. März 2010

Instrument: KWS-2

untersuchter Q-Bereich: (0.006 - 0.3) \AA^{-1}

Raumtemperatur

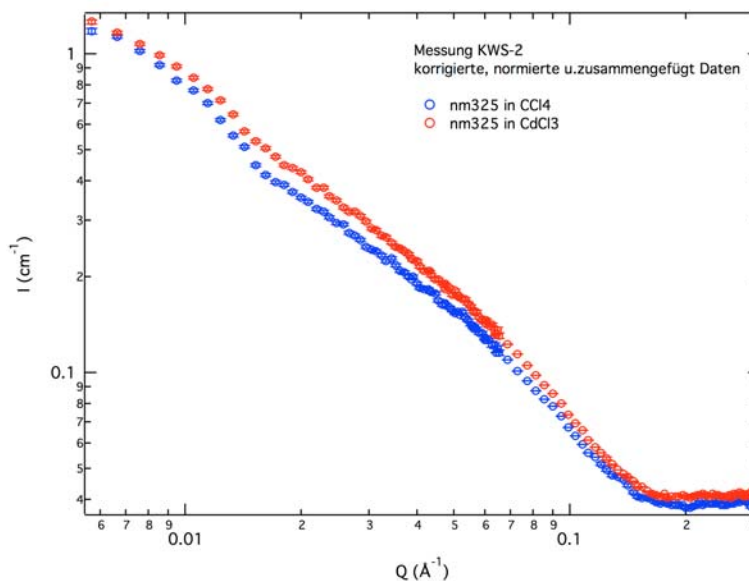
Probenzellen: breite Glasküvetten, 1mm Dicke

Local Contact: Henrich Frielinghaus

Proben: nm325 gelöst in CCl_4

nm325 gelöst in CDCl_3

Abzug von elektronischem Untergrund und Probenzellenstreuung, Daten radial gemittelt und auf absolute Intensität normiert. Daten der verschiedenen Detektorabstände zusammengefügt.



Messergebnisse:

- inkohärente Streuung:

gemessener inkohärenter Untergrund:

CDCl_3 : $I\text{-inc} = 0.041 \text{ 1/cm}$

CCl_4 : $I\text{-inc} = 0.039 \text{ 1/cm}$

-Datenfit:

Modell: Zylinderförmige Teilchen mit polydispersem Radius R und Länge L
Streulängendichten von Polymer und Lösungsmittel werden nicht gefittet, sondern festgehalten 2.78

Data file: CDCl_3

Fittergebnisse:

volume fraction of polymer = $0.00552721 \pm 0.00164654$

radius R (Å) = 18.7899 ± 0.0927784

length L (Å) = 1017.35 ± 30.7434

polydispersity of Radius = 0.0064308 ± 0.11283

SLD cylinder (\AA^{-2}) = $1\text{e-}06 \pm 0$

SLD solvent (\AA^{-2}) = $3.1\text{e-}06 \pm 0$

incoh. bkg (cm^{-1}) = $0.0404052 \pm 5.00482\text{e-}05$

chisq = 2270.84

Npnts = 127 $\text{Sqrt}(X^2/N) = 4.22855$

Fitted range = [0,126] = $0.00570055 < Q < 0.283822$

Data file: CCl_4

Fittergebnisse:

volume fraction of polymer = $0.00662296 \pm 0.000142096$

radius R (Å) = 18.5872 ± 0.114061

length L (Å) = 1734.79 ± 43.6637

polydispersity of Radius = 0.00539946 ± 0.155737

SLD cylinder (\AA^{-2}) = $1\text{e-}06 \pm 0$

SLD solvent (A^{-2}) = $2.78e-06 \pm 0$
incoh. bkg (cm^{-1}) = $0.0380972 \pm 5.09099e-05$
chisq = 3446.1
Npnts = 127 $\text{Sqrt}(X^2/N)$ = 5.20909
Fitted range = [0,126] = $0.00570055 < Q < 0.283822$

7.3 Verwendete NMR Sequenzen

Es wurden für die ^1H - und ^{13}C - sowie die meisten zweidimensionalen Experimente die Sequenzen der NMR-Bibliothek von Bruker verwendet.

Für die Aufnahme der F2-entkoppelten Spektren zur Bestimmung der residualen dipolaren Kopplung, wurde folgende von Christina-Marie Thiele auf Basis der Publikation von Burkhard Luy^[148] geschriebenen Sequenz verwendet.

```
;hsqcetgpCLIP2.cmt
;avance-version (02/07/15)
;HSQC
;2D H-1/X correlation via double inept transfer
;phase sensitive using Echo/Antiecho-TPPI gradient selection
;with decoupling during acquisition
;using trim pulses in inept transfer
;CLIP (version c) aus Bulu, JMR 08
;harte Pulse
;Phasenzyklus = Bulu

#include <Avance.incl>
#include <Grad.incl>
#include <Delay.incl>

"p2=p1*2"

"p4=p3*2"

"d0=3u"

"d4=1s/(cnst2*4)"

"d11=30m"

"d13=4u"

"DELTA1=d4-p16-d13-4u"

#  ifdef LABEL_CN
"DELTA=p16+d16+larger(p2,p22)+d0*2"
#  else
"DELTA=p16+d16+p2+d0*2"
#  endif /*LABEL_CN*/

1 ze
  d11 pl12:f2
2 d1 do:f2
3 (p1 ph1)
  d4 pl2:f2
  (center (p2 ph1) (p4 ph6):f2 )
  d4 UNBLKGRAD
  p28 ph1
  d13
  (p1 ph2) (p3 ph3):f2
  d0
```

```

# ifdef LABEL_CN
  (center (p2 ph5) (p22 ph1):f3 )
# else
  (p2 ph5)
# endif /*LABEL_CN*/

d0
p16:gp1*EA
d16
(p4 ph5):f2
DELTA
(ralign (p1 ph1) (p3 ph5):f2 )
d4
(center (p2 ph1) (p4 ph2):f2 )
d13
p16:gp2
DELTA1
(p3 ph7):f2
4u pl12:f2
4u BLKGRAD
go=2 ph31 ;cpd2:f2
d1 do:f2 mc #0 to 2
  F1EA(lgrad EA, id0 & ip3*2 & ip6*2 & ip31*2)
exit

ph1=0
ph2=1
ph3=0 2
ph4=0 0 0 0 2 2 2 2
ph5=0 0 2 2
ph6=0
ph7=0 2
ph31=0 2 0 2 2 0 2 0

;p1 : f1 channel - power level for pulse (default)
;p2 : f2 channel - power level for pulse (default)
;p3 : f3 channel - power level for pulse (default)
;p12: f2 channel - power level for CPD/BB decoupling
;p1 : f1 channel - 90 degree high power pulse
;p2 : f1 channel - 180 degree high power pulse
;p3 : f2 channel - 90 degree high power pulse
;p4 : f2 channel - 180 degree high power pulse
;p16: homospoil/gradient pulse
;p22: f3 channel - 180 degree high power pulse
;p28: f1 channel - trim pulse
;d0 : incremented delay (2D) [3 usec]
;d1 : relaxation delay; 1-5 * T1
;d4 : 1/(4J)XH
;d11: delay for disk I/O [30 msec]
;d13: short delay [4 usec]
;d16: delay for homospoil/gradient recovery
;cnst2: = J(XH)
;in0: 1/(2 * SW(X)) = DW(X)
;nd0: 2
;NS: 1 * n
;DS: >= 16
;td1: number of experiments
;FnMODE: echo-antiecho
;cpd2: decoupling according to sequence defined by cpdprg2
;pcpd2: f2 channel - 90 degree pulse for decoupling sequence

;use gradient ratio: gp 1 : gp 2
; 80 : 20.1 for C-13
; 80 : 8.1 for N-15

;for z-only gradients:
;gpz1: 80%
;gpz2: 20.1% for C-13, 8.1% for N-15

;use gradient files:

```

```

;gpnam1: SINE.100
;gpnam2: SINE.100

;preprocessor-flags-start
;LABEL_CN: for C-13 and N-15 labeled samples start experiment with
;option -DLABEL_CN (eda: ZGOPTNS)
;preprocessor-flags-end

;$Id: hsqcetgp,v 1.1.2.1 2002/07/16 12:59:35 ber Exp $

```

7.4 Daten aus den HotFCHT Berechnungen

Mit Hilfe des Moduls zur Bestimmung von RDCs für HotFCHT von Volker Schmidts^[97b] wurden die in *poly-84* erhaltenen RDCs mit der Kristallstruktur des jeweiligen Analyten verglichen. Es wurden folgende Ergebnisse erhalten:

7.4.1 Tensor für gemittelte Daten für (+)-IPC in Chloroform-D₁ gemessen in *poly-84*

Compiled: Jan 27 2011

Calculations for Structure: isominus (single conformer, single tensor fit)
Number of RDCs: 11

Cosine Matrix:

```

6.943e-01 1.012e-01 -2.385e-02 -8.043e-01 4.722e-02
4.206e-02 3.163e-01 8.727e-02 9.585e-01 6.580e-02
-5.188e-02 -2.538e-02 -6.994e-01 6.234e-01 -6.703e-01
8.067e-01 5.577e-02 -6.453e-02 6.472e-01 -1.737e-01
-4.910e-01 4.245e-01 -5.168e-01 -1.489e-01 4.176e-02
-1.024e-01 -3.673e-01 -2.191e-02 -1.316e-02 8.827e-01
-1.515e-01 -3.467e-01 3.296e-01 -1.858e-01 -8.239e-01
-4.642e-01 4.285e-01 4.675e-01 2.959e-01 7.545e-02
-3.531e-01 -1.255e-01 8.665e-01 -3.571e-01 -4.752e-01
1.702e-02 -4.859e-03 -6.552e-01 6.671e-01 -6.771e-01
-4.407e-01 -1.569e-01 -9.078e-01 -2.262e-01 3.175e-01

```

SingularValues of Cosine Matrix:

```

w_i      : 1.066e+05 8.457e+04 5.956e+04 3.171e+04 4.708e+04

```

Condition Number of Cosine Matrix: 2.265

Rank of Cosine Matrix: 5

Saupe vector: zz, xx-yy, xy, xz, yz

```

S_ij      : -5.118e-04 -4.421e-05 1.627e-04 -1.660e-04 3.198e-04

```

Averages and Error of Saupe vector

Losonczi Method, 1400 Monte-Carlo steps: zz, xx-yy, xy, xz, yz

```

Average    : -5.118e-04 -4.463e-05 1.626e-04 -1.657e-04 3.195e-04

```

```

Error       : 1.768e-05 2.839e-05 2.236e-05 1.200e-05 1.572e-05

```

```

%-Error:    : 3.455 63.630 13.752 7.242 4.918

```

Atherton Method, from Sensitivities: zz, xx-yy, xy, xz, yz

```

Error       : 3.442e-05 3.663e-05 3.074e-05 9.750e-06 1.746e-05

```

```

%-Error:    : 6.725 82.075 18.907 5.886 5.464

```

RDCs:

Atom1	Atom2	Dmax	RDCexp	RDCtheo	Residue	Weight
C1	H1	-22943.000	4.800 +- 0.300	4.935 +- 0.131	-0.135	1.00
C2	H2	-22931.661	3.500 +- 0.300	3.654 +- 0.555	-0.154	1.00
C3	H3	-22953.059	8.900 +- 0.800	9.272 +- 0.467	-0.372	1.00
C4	H4s	-22943.802	14.900 +- 1.400	13.510 +- 0.446	1.390	1.00
C4	H4a	-22954.664	-4.300 +- 0.400	-4.281 +- 0.214	-0.019	1.00

C5	H5	-22981.670	-8.500 +- 0.700	-8.033 +- 0.023	-0.467	1.00
C7	H7s	-23375.805	2.000 +- 0.300	2.014 +- 0.475	-0.014	1.00
C7	H7a	-23095.725	-5.900 +- 1.100	-6.230 +- 0.442	0.330	1.00
C8	C6	-2092.574	-0.600 +- 0.100	-0.491 +- 0.005	-0.109	1.00
C9	C6	-2116.163	0.900 +- 0.100	0.936 +- 0.036	-0.036	1.00
C10	C2	-2106.998	-0.500 +- 0.100	-0.472 +- 0.064	-0.028	1.00

Correlation of experimental and calculated RDCs:

RMSD /(Hz) : 0.472
 Q-Factor : 0.072 (as defined by eg. Cornilescu)
 Q-Da : 0.023 (as given per default by PALES)
 Q-Baltzar : 0.057 (as defined by Baltzar Stevensson)
 Chi² : 0.516 (RMSD normalized to the sum of all errors)
 N over Chi² : 21.329 (Chi² normalized to the Number of RDCs (as used by Luy))
 Pearson`s R : 0.998 (Correlation Coefficient)
 Pearson`s R2 : 0.996 (Correlation Coefficient squared)

Linear Fit of experimental and calculated RDCs:

Chi²_Fit : 1.869 (Residue of minimization)
 Fit-Q : 0.993 (Probability of real chi² higher than the one above)
 Offset : 0.066 +/- 0.059
 Slope : 0.988 +/- 0.034

Tensor properties:

Saupe Order Matrix:

2.338e-04 1.627e-04 -1.660e-04
 1.627e-04 2.780e-04 3.198e-04
 -1.660e-04 3.198e-04 -5.118e-04

'Irreducible Representation' of Alignment Tensor:

A0 A1R A1I A2R A2I
 -8.114e-04 -2.148e-04 4.140e-04 -2.861e-05 2.106e-04

General Magnitude of Alignment Tensor:

GMag : -1.088e-03 (2*Da/DmaxPQ)*sqrt(pi*(4+3*R²)/5) with DmaxPQ==1.0

Eigenvalues of SaupeMatrix (xx,yy,zz):

2.273e-04 4.471e-04 -6.745e-04

Eigenvectors of SaupeMatrix (1st col xx, 2nd col yy, 3rd col zz):

8.396e-01 4.929e-01 2.281e-01
 -4.038e-01 8.474e-01 -3.447e-01
 -3.632e-01 1.973e-01 9.106e-01

Rotation of PAS to PDB frame (relative orientation):

Euler1 (ZYZ) : alpha = 151.488 beta = 24.416 gamma = -123.496
 Euler2 (ZYZ) : alpha = -151.488 beta = 155.584 gamma = 56.504
 Euler3 (ZYZ) : alpha = 28.512 beta = 155.584 gamma = 56.504
 Euler4 (ZYZ) : alpha = -28.512 beta = 24.416 gamma = -123.496
 Averages and Errors from Monte-Carlo-Simulation (1400 steps)
 Average : alpha = 151.214 beta = 24.398 gamma = -123.473
 Error : alpha = 6.070 beta = 0.839 gamma = 1.337
 Cardan (XYZ) : phi = 20.735 theta = 13.187 psi = -30.414

Quaternion : (x = -0.143; y = -0.156; z = 0.236; w = 0.948)

Axis Angle : (x = -0.451; y = -0.492; z = 0.745; w = 36.983)

Da : -3.372e-04 (Axial component of the Saupe tensor: 0.5*SaupeEigenValue(zz))

Dr : -7.326e-05 (Rhombic component of the Saupe tensor: 1/3*(SaupeEigenValue(xx)-SaupeEigenValue(yy)))

Aa : -6.745e-04 (Axial component of the Alignment tensor: SaupeEigenValue(zz))

Ar : -1.465e-04 (Rhombic component of the Alignment tensor: 2/3*(SaupeEigenValue(xx)-SaupeEigenValue(yy)))

Da_NH : -7.279e+00 (Da normalized to one-bond NH dipolar interaction: 0.5*21585.19*Aa)

R : 2.172e-01 (Rhombicity of the Alignment tensor: Ar/Aa (range: [0,2/3]))

eta : 3.259e-01 (Asymmetry parameter of the Alignment tensor: $R/R_{\max} = (\text{SaupeEigenValue}(xx) - \text{SaupeEigenValue}(yy)) / \text{SaupeEigenValue}(zz) = (3/2) * R$)

GDO : 6.863e-04 (Generalized degree of order: $\sqrt{2/3} * |\text{SaupeEigenValues}|$)

7.4.2 Tensor aus gemittelte Daten für (-)-IPC in Chloroform-D₁ gemessen in poly-84

Number of RDCs: 11

Cosine Matrix:

```
6.943e-01 1.012e-01 -2.385e-02 -8.043e-01 4.722e-02
4.206e-02 3.163e-01 8.727e-02 9.585e-01 6.580e-02
-5.188e-02 -2.538e-02 -6.994e-01 6.234e-01 -6.703e-01
8.067e-01 5.577e-02 -6.453e-02 6.472e-01 -1.737e-01
-4.910e-01 4.245e-01 -5.168e-01 -1.489e-01 4.176e-02
-1.024e-01 -3.673e-01 -2.191e-02 -1.316e-02 8.827e-01
-1.515e-01 -3.467e-01 3.296e-01 -1.858e-01 -8.239e-01
-4.642e-01 4.285e-01 4.675e-01 2.959e-01 7.545e-02
-3.531e-01 -1.255e-01 8.665e-01 -3.571e-01 -4.752e-01
1.702e-02 -4.859e-03 -6.552e-01 6.671e-01 -6.771e-01
-4.407e-01 -1.569e-01 -9.078e-01 -2.262e-01 3.175e-01
```

SingularValues of Cosine Matrix:

w_i : 2.758e+05 5.896e+04 9.033e+04 1.446e+05 1.723e+05

Condition Number of Cosine Matrix: 1.601

Rank of Cosine Matrix: 5

Saupe vector: zz, xx-yy, xy, xz, yz

S_ij : 1.415e-04 1.679e-04 2.558e-04 -3.256e-04 3.321e-04

Averages and Error of Saupe vector

Losonczi Method, 1200 Monte-Carlo steps: zz, xx-yy, xy, xz, yz

Average : 1.416e-04 1.679e-04 2.558e-04 -3.256e-04 3.320e-04

Error : 8.545e-06 1.381e-05 1.066e-05 9.955e-06 7.054e-06

%-Error: : 6.035 8.228 4.167 3.057 2.125

Atherton Method, from Sensitivities: zz, xx-yy, xy, xz, yz

Error : 1.095e-05 1.539e-05 1.346e-05 8.924e-06 6.936e-06

%-Error: : 7.735 9.165 5.261 2.740 2.089

RDCs:

Atom1	Atom2	Dmax	RDCexp	RDCtheo	Residue	Weight
C1	H1	-22943.000	-8.700 +- 0.500	-8.872 +- 0.014	0.172	1.00
C2	H2	-22931.661	5.200 +- 0.300	4.790 +- 0.359	0.410	1.00
C3	H3	-22953.059	13.500 +- 0.500	14.142 +- 0.155	-0.642	1.00
C4	H4s	-22943.802	3.700 +- 0.100	3.705 +- 0.280	-0.005	1.00
C4	H4a	-22954.664	1.600 +- 0.100	1.561 +- 0.115	0.039	1.00
C5	H5	-22981.670	-4.900 +- 0.200	-4.956 +- 0.002	0.056	1.00
C7	H7s	-23375.805	5.100 +- 0.200	4.873 +- 0.239	0.227	1.00
C7	H7a	-23095.725	-1.500 +- 0.300	-1.260 +- 0.240	-0.240	1.00
C8	C6	-2092.574	-0.500 +- 0.100	-0.228 +- 0.005	-0.272	1.00
C9	C6	-2116.163	1.200 +- 0.100	1.287 +- 0.011	-0.087	1.00
C10	C2	-2106.998	0.200 +- 0.100	0.299 +- 0.033	-0.099	1.00

Correlation of experimental and calculated RDCs:

RMSD /(Hz) : 0.272

Q-Factor : 0.048 (as defined by eg. Cornilescu)

Q-Da : 0.014 (as given per default by PALES)

Q-Baltzar : 0.058 (as defined by Baltzar Stevensson)

Chi^2 : 1.005 (RMSD normalized to the sum of all errors)

N over Chi^2 : 10.942 (Chi^2 normalized to the Number of RDCs (as used by Luy))

Pearson`s R : 0.999 (Correlation Coefficient)

Pearson`s R2 : 0.998 (Correlation Coefficient squared)

Linear Fit of experimental and calculated RDCs:

Chi^2_Fit : 8.267 (Residue of minimization)

Fit-Q : 0.508 (Probability of real chi^2 higher than the one above)

Offset : 0.101 +/- 0.051
Slope : 1.003 +/- 0.020

Tensor properties:

Saupe Order Matrix:

1.323e-05 2.558e-04 -3.256e-04
2.558e-04 -1.547e-04 3.321e-04
-3.256e-04 3.321e-04 1.415e-04

'Irreducible Representation' of Alignment Tensor:

A0 A1R A1I A2R A2I
2.243e-04 -4.215e-04 4.299e-04 1.087e-04 3.311e-04

General Magnitude of Alignment Tensor:

GMag : -1.009e-03 (2*Da/DmaxPQ)*sqrt(pi*(4+3*R^2)/5) with DmaxPQ==1.0

Eigenvalues of SaupeMatrix (xx,yy,zz):

1.852e-04 4.347e-04 -6.199e-04

Eigenvectors of SaupeMatrix (1st col xx, 2nd col yy, 3rd col zz):

-6.892e-01 4.876e-01 5.360e-01
-7.003e-01 -2.583e-01 -6.655e-01
-1.860e-01 -8.340e-01 5.195e-01

Rotation of PAS to PDB frame (relative orientation):

Euler1 (ZYZ) : alpha = -102.573 beta = 58.702 gamma = -128.849
Euler2 (ZYZ) : alpha = 102.573 beta = 121.298 gamma = 51.151
Euler3 (ZYZ) : alpha = -77.427 beta = 121.298 gamma = 51.151
Euler4 (ZYZ) : alpha = 77.427 beta = 58.702 gamma = -128.849
Averages and Errors from Monte-Carlo-Simulation (1200 steps)
Average : alpha = -102.547 beta = 58.705 gamma = -128.856
Error : alpha = 1.776 beta = 0.354 gamma = 0.420
Cardan (XYZ) : phi = 52.023 theta = 32.411 psi = -144.722

Quaternion : (x = 0.111; y = -0.477; z = 0.785; w = 0.378)

Axis Angle : (x = 0.120; y = -0.516; z = 0.848; w = 135.563)

Da : -3.100e-04 (Axial component of the Saupe tensor: 0.5*SaupeEigenValue(zz))

Dr : -8.316e-05 (Rhombic component of the Saupe tensor: 1/3*(SaupeEigenValue(xx)-SaupeEigenValue(yy)))

Aa : -6.199e-04 (Axial component of the Alignment tensor: SaupeEigenValue(zz))

Ar : -1.663e-04 (Rhombic component of the Alignment tensor: 2/3*(SaupeEigenValue(xx)-SaupeEigenValue(yy)))

Da_NH : -6.691e+00 (Da normalized to one-bond NH dipolar interaction: 0.5*21585.19*Aa)

R : 2.683e-01 (Rhombicity of the Alignment tensor: Ar/Aa (range: [0,2/3]))

eta : 4.024e-01 (Asymmetry parameter of the Alignment tensor: R/Rmax = (SaupeEigenValue(xx)-SaupeEigenValue(yy))/SaupeEigenValue(zz) = (3/2)*R)

GDO : 6.365e-04 (Generalized degree of order: sqrt(2/3)*|SaupeEigenValues|)

7.4.3 Tensor für (+)-IPC in Chloroform-D₁ gemessen in PPEMG

Compiled: Jan 27 2011

Number of RDCs: 9

Cosine Matrix:

6.943e-01 1.012e-01 -2.385e-02 -8.043e-01 4.722e-02
4.206e-02 3.163e-01 8.727e-02 9.585e-01 6.580e-02
-5.188e-02 -2.538e-02 -6.994e-01 6.234e-01 -6.703e-01
8.067e-01 5.577e-02 -6.453e-02 6.472e-01 -1.737e-01
-4.910e-01 4.245e-01 -5.168e-01 -1.489e-01 4.176e-02
-1.024e-01 -3.673e-01 -2.191e-02 -1.316e-02 8.827e-01
-3.531e-01 -1.255e-01 8.665e-01 -3.571e-01 -4.752e-01

1.702e-02 -4.859e-03 -6.552e-01 6.671e-01 -6.771e-01
-4.407e-01 -1.569e-01 -9.078e-01 -2.262e-01 3.175e-01

SingularValues of Cosine Matrix:

w_i : 3.622e+04 2.651e+04 2.105e+04 1.058e+04 1.415e+04

Condition Number of Cosine Matrix: 2.560

Rank of Cosine Matrix: 5

Saupe vector: zz, xx-yy, xy, xz, yz

S_ij : -2.444e-03 1.131e-03 3.003e-03 -1.041e-03 2.267e-04

Averages and Error of Saupe vector

Losonczi Method, 1200 Monte-Carlo steps: zz, xx-yy, xy, xz, yz

Average : -2.445e-03 1.133e-03 3.004e-03 -1.039e-03 2.276e-04

Error : 6.189e-05 8.213e-05 6.495e-05 4.210e-05 4.881e-05

%-Error: : 2.531 7.247 2.162 4.051 21.447

Atherton Method, from Sensitivities: zz, xx-yy, xy, xz, yz

Error : 8.448e-05 8.985e-05 7.244e-05 5.239e-05 5.374e-05

%-Error: : 3.455 7.928 2.411 5.041 23.610

RDCs:

Atom1	Atom2	Dmax	RDCexp	RDCtheo	Residue	Weight
C1	H1	-22943.000	38.000 +- 3.000	18.495 +- 0.417	19.505	1.00
C2	H2	-22931.661	13.000 +- 1.000	10.673 +- 1.785	2.327	1.00
C3	H3	-22953.059	66.000 +- 1.000	64.343 +- 1.313	1.657	1.00
C4	H4s	-22943.802	62.000 +- 1.000	64.590 +- 1.585	-2.590	1.00
C4	H4a	-22954.664	-8.000 +- 1.000	-6.711 +- 0.765	-1.289	1.00
C5	H5	-22981.670	1.000 +- 1.000	0.398 +- 0.106	0.602	1.00
C8	C6	-2092.574	-6.300 +- 1.000	-7.507 +- 0.030	1.207	1.00
C9	C6	-2116.163	5.500 +- 2.000	6.058 +- 0.099	-0.558	1.00
C10	C2	-2106.998	2.200 +- 1.000	3.202 +- 0.196	-1.002	1.00

Correlation of experimental and calculated RDCs:

RMSD /(Hz) : 6.667

Q-Factor : 0.200 (as defined by eg. Cornilescu)

Q-Da : 0.050 (as given per default by PALES)

Q-Baltzar : 0.084 (as defined by Baltzar Stevensson)

Chi^2 : 20.005 (RMSD normalized to the sum of all errors)

N over Chi^2 : 0.450 (Chi^2 normalized to the Number of RDCs (as used by Luy))

Pearson`s R : 0.973 (Correlation Coefficient)

Pearson`s R2 : 0.946 (Correlation Coefficient squared)

Linear Fit of experimental and calculated RDCs:

Chi^2_Fit : 48.280 (Residue of minimization)

Fit-Q : 0.000 (Probability of real chi^2 higher than the one above)

Offset : -0.457 +/- 0.483

Slope : 0.994 +/- 0.020

Tensor properties:

Saupe Order Matrix:

1.788e-03 3.003e-03 -1.041e-03

3.003e-03 6.564e-04 2.267e-04

-1.041e-03 2.267e-04 -2.444e-03

'Irreducible Representation' of Alignment Tensor:

AO	A1R	A1I	A2R	A2I
-3.874e-03	-1.347e-03	2.934e-04	7.321e-04	3.888e-03

General Magnitude of Alignment Tensor:

GMag : 7.079e-03 (2*Da/DmaxPQ)*sqrt(pi*(4+3*R^2)/5) with DmaxPQ==1.0

Eigenvalues of SaupeMatrix (xx,yy,zz):

-1.271e-03 -3.071e-03 4.343e-03

Eigenvectors of SaupeMatrix (1st col xx, 2nd col yy, 3rd col zz):

-4.783e-01 4.140e-01 7.745e-01

6.798e-01 -3.838e-01 6.250e-01

5.560e-01 8.254e-01 -9.788e-02

Rotation of PAS to PDB frame (relative orientation):

Euler1 (ZYZ) : alpha = 56.038 beta = 95.617 gamma = 141.098
 Euler2 (ZYZ) : alpha = -56.038 beta = 84.383 gamma = -38.902
 Euler3 (ZYZ) : alpha = 123.962 beta = 84.383 gamma = -38.902
 Euler4 (ZYZ) : alpha = -123.962 beta = 95.617 gamma = 141.098
 Averages and Errors from Monte-Carlo-Simulation (1200 steps)
 Average : alpha = 56.064 beta = 95.606 gamma = 141.107
 Error : alpha = 1.461 beta = 0.395 gamma = 0.451
 Cardan (XYZ) : phi = -98.901 theta = 50.758 psi = -139.122

Quaternion : (x = -0.501; y = -0.546; z = -0.664; w = 0.100)
 Axis Angle : (x = -0.503; y = -0.549; z = -0.667; w = 168.515)

Da : 2.171e-03 (Axial component of the Saupe tensor: 0.5*SaupeEigenValue(zz))
 Dr : 5.999e-04 (Rhombic component of the Saupe tensor: 1/3*(SaupeEigenValue(xx)-SaupeEigenValue(yy))
 Aa : 4.343e-03 (Axial component of the Alignment tensor: SaupeEigenValue(zz))
 Ar : 1.200e-03 (Rhombic component of the Alignment tensor: 2/3*(SaupeEigenValue(xx)-SaupeEigenValue(yy))
 Da_NH : 4.687e+01 (Da normalized to one-bond NH dipolar interaction: 0.5*21585.19*Aa)
 R : 2.763e-01 (Rhombicity of the Alignment tensor: Ar/Aa (range: [0,2/3]))
 eta : 4.144e-01 (Asymmetry parameter of the Alignment tensor: R/Rmax = (SaupeEigenValue(xx)-SaupeEigenValue(yy))/SaupeEigenValue(zz) = (3/2)*R
 GDO : 4.465e-03 (Generalized degree of order: sqrt(2/3)*|SaupeEigenValues|)

7.4.4 Tensor für (-)-IPC in Chloroform-D₁ gemessen in PPEMG

Number of RDCs: 9

Cosine Matrix:

```
6.943e-01 1.012e-01 -2.385e-02 -8.043e-01 4.722e-02
4.206e-02 3.163e-01 8.727e-02 9.585e-01 6.580e-02
-5.188e-02 -2.538e-02 -6.994e-01 6.234e-01 -6.703e-01
8.067e-01 5.577e-02 -6.453e-02 6.472e-01 -1.737e-01
-4.910e-01 4.245e-01 -5.168e-01 -1.489e-01 4.176e-02
-1.024e-01 -3.673e-01 -2.191e-02 -1.316e-02 8.827e-01
-3.531e-01 -1.255e-01 8.665e-01 -3.571e-01 -4.752e-01
1.702e-02 -4.859e-03 -6.552e-01 6.671e-01 -6.771e-01
-4.407e-01 -1.569e-01 -9.078e-01 -2.262e-01 3.175e-01
```

SingularValues of Cosine Matrix:

w_i : 2.770e+04 1.132e+04 1.015e+04 4.869e+03 4.086e+03

Condition Number of Cosine Matrix: 6.779

Rank of Cosine Matrix: 5

Saupe vector: zz, xx-yy, xy, xz, yz

S_ij : -2.087e-03 3.063e-03 3.738e-03 -1.253e-03 -9.121e-04

Averages and Error of Saupe vector

Losonczi Method, 1500 Monte-Carlo steps: zz, xx-yy, xy, xz, yz

Average : -2.089e-03 3.053e-03 3.730e-03 -1.256e-03 -9.071e-04

Error : 1.188e-04 2.107e-04 1.383e-04 1.027e-04 1.693e-04

%-Error: : 5.687 6.902 3.708 8.179 18.665

Atherton Method, from Sensitivities: zz, xx-yy, xy, xz, yz

Error : 1.486e-04 2.215e-04 1.694e-04 5.810e-05 2.137e-04

%-Error: : 7.113 7.257 4.540 4.627 23.556

RDCs:

Atom1	Atom2	Dmax	RDCexp	RDCtheo	Residue	Weight
C1	H1	-22943.000	9.000 +- 2.000	6.037 +- 0.594	2.963	1.00
C2	H2	-22931.661	12.000 +- 4.000	1.233 +- 4.433	10.767	1.00

C3	H3	-22953.059	64.000 +- 1.000	63.206 +- 3.620	0.794	1.00
C4	H4s	-22943.802	40.000 +- 5.000	55.211 +- 3.114	-15.211	1.00
C4	H4a	-22954.664	-13.000 +- 2.000	-12.431 +- 1.115	-0.569	1.00
C5	H5	-22981.670	52.000 +- 5.000	40.950 +- 1.276	11.050	1.00
C8	C6	-2092.574	-6.800 +- 1.000	-9.359 +- 0.137	2.559	1.00
C9	C6	-2116.163	4.000 +- 1.000	5.752 +- 0.287	-1.752	1.00
C10	C2	-2106.998	5.000 +- 1.000	6.237 +- 0.380	-1.237	1.00

Correlation of experimental and calculated RDCs:

RMSD /(Hz) : 7.381
 Q-Factor : 0.235 (as defined by eg. Cornilescu)
 Q-Da : 0.045 (as given per default by PALES)
 Q-Baltzar : 0.089 (as defined by Baltzar Stevansson)
 Chi^2 : 6.286 (RMSD normalized to the sum of all errors)
 N over Chi^2 : 1.432 (Chi^2 normalized to the Number of RDCs (as used by Luy))
 Pearson`s R : 0.961 (Correlation Coefficient)
 Pearson`s R2 : 0.924 (Correlation Coefficient squared)

Linear Fit of experimental and calculated RDCs:

Chi^2_Fit : 25.164 (Residue of minimization)
 Fit-Q : 0.001 (Probability of real chi^2 higher than the one above)
 Offset : -0.370 +/- 0.586
 Slope : 1.057 +/- 0.042

Tensor properties:

Saupe Order Matrix:
 2.575e-03 3.738e-03 -1.253e-03
 3.738e-03 -4.881e-04 -9.121e-04
 -1.253e-03 -9.121e-04 -2.087e-03

'Irreducible Representation' of Alignment Tensor:

AO A1R A1I A2R A2I
 -3.308e-03 -1.622e-03 -1.181e-03 1.982e-03 4.839e-03

General Magnitude of Alignment Tensor:

GMag : 8.584e-03 (2*Da/DmaxPQ)*sqrt(pi*(4+3*R^2)/5) with DmaxPQ==1.0

Eigenvalues of SaupeMatrix (xx,yy,zz):

-2.401e-03 -3.002e-03 5.403e-03

Eigenvectors of SaupeMatrix (1st col xx, 2nd col yy, 3rd col zz):

-2.215e-01 5.394e-01 -8.124e-01
 -3.180e-02 -8.367e-01 -5.468e-01
 -9.746e-01 -9.530e-02 2.025e-01

Rotation of PAS to PDB frame (relative orientation):

Euler1 (ZYZ) : alpha = -174.415 beta = 78.317 gamma = -33.944
 Euler2 (ZYZ) : alpha = 174.415 beta = 101.683 gamma = 146.056
 Euler3 (ZYZ) : alpha = -5.585 beta = 101.683 gamma = 146.056
 Euler4 (ZYZ) : alpha = 5.585 beta = 78.317 gamma = -33.944
 Averages and Errors from Monte-Carlo-Simulation (1500 steps)
 Average : alpha = -175.927 beta = 78.332 gamma = -33.949
 Error : alpha = 12.836 beta = 0.894 gamma = 0.669
 Cardan (XYZ) : phi = 69.679 theta = -54.331 psi = -112.329

Quaternion : (x = -0.594; y = -0.214; z = 0.752; w = 0.190)

Axis Angle : (x = -0.605; y = -0.217; z = 0.766; w = 158.101)

Da : 2.702e-03 (Axial component of the Saupe tensor: 0.5*SaupeEigenValue(zz))

Dr : 2.002e-04 (Rhombic component of the Saupe tensor: 1/3*(SaupeEigenValue(xx)-SaupeEigenValue(yy)))

Aa : 5.403e-03 (Axial component of the Alignment tensor: SaupeEigenValue(zz))

Ar : 4.003e-04 (Rhombic component of the Alignment tensor: 2/3*(SaupeEigenValue(xx)-SaupeEigenValue(yy)))

Da_NH : 5.832e+01 (Da normalized to one-bond NH dipolar interaction: 0.5*21585.19*Aa)

R : 7.409e-02 (Rhombicity of the Alignment tensor: Ar/Aa (range:[0,2/3]))

eta : 1.111e-01 (Asymmetry parameter of the Alignment tensor: $R/R_{\max} = (\text{SaupeEigenValue}(xx) - \text{SaupeEigenValue}(yy))/\text{SaupeEigenValue}(zz) = (3/2)*R$)

GDO : 5.414e-03 (Generalized degree of order: $\sqrt{2/3} * |\text{SaupeEigenValues}|$)

7.4.5 Tensor für (+)-IPC in Chloroform-D₁ gemessen in PBLG_{HMW}

Number of RDCs: 9

Cosine Matrix:

```
6.94250521e-01 1.01216454e-01 -2.38496172e-02 -8.04307781e-01 4.72164487e-02
4.20575873e-02 3.16318524e-01 8.72722189e-02 9.58539871e-01 6.58036525e-02
-5.18759211e-02 -2.53782233e-02 -6.99411329e-01 6.23433610e-01 -6.70315818e-01
8.06709713e-01 5.57697158e-02 -6.45283198e-02 6.47181090e-01 -1.73717029e-01
-4.90975924e-01 4.24528750e-01 -5.16822459e-01 -1.48914946e-01 4.17584687e-02
-1.02384308e-01 -3.67298104e-01 -2.19097626e-02 -1.31598574e-02 8.82650438e-01
-3.53096603e-01 -1.25458277e-01 8.66464695e-01 -3.57128979e-01 -4.75221800e-01
1.70192213e-02 -4.85949701e-03 -6.55248444e-01 6.67121576e-01 -6.77090059e-01
-4.40662362e-01 -1.56871217e-01 -9.07752006e-01 -2.26196374e-01 3.17505002e-01
```

SingularValues of Cosine Matrix:

w_i : 3.81050859e+05 2.79022221e+05 1.52046805e+05 1.33688493e+05 2.58466979e+05

Condition Number of Cosine Matrix: 1.4742728838

Rank of Cosine Matrix: 5

Saupe vector: zz, xx-yy, xy, xz, yz

S_ij : -7.96614101e-04 3.47808493e-04 6.73358264e-04 1.21187300e-04 3.24119160e-04

Averages and Error of Saupe vector

Losonczi Method, 1200 Monte-Carlo steps: zz, xx-yy, xy, xz, yz

Average : -7.96521409e-04 3.47756649e-04 6.73539723e-04 1.21178482e-04 3.24185686e-04

Error : 3.92180653e-06 7.29581701e-06 5.94610109e-06 3.08694803e-06 4.81535869e-06

%-Error: : 0.4923667448 2.0979662169 0.8828137208 2.5474391026 1.4853705444

Atherton Method, from Sensitivities: zz, xx-yy, xy, xz, yz

Error : 3.89985571e-06 7.26346499e-06 5.66340584e-06 2.18632763e-06 4.87800957e-06

%-Error: : 0.4896109091 2.0886631533 0.8408421436 1.8042210133 1.5046961603

RDCs:

Atom1	Atom2	Dmax	RDCexp	RDCtheo	Residue	Weight
C1	H1	-22943.0003042594	14.20 +- 0.1	14.1345694943 +- 0.0244083	0.06543	1
C2	H2	-22931.6610572726	-6.20 +- 0.1	-6.2550956686 +- 0.1437243	0.05510	1
C3	H3	-22953.0588151686	13.40 +- 0.1	13.3165850841 +- 0.1342909	0.08341	1
C4	H4s	-22943.8024229289	14.70 +- 0.1	14.7887655546 +- 0.0997656	-0.08877	1
C4	H4a	-22954.6642716777	-4.30 +- 0.1	-4.2754093891 +- 0.0495802	-0.02459	1
C5	H5	-22981.6696954277	-5.10 +- 0.1	-5.1374919124 +- 0.0229381	0.03749	1
C8	C6	-2092.5735857281	-1.40 +- 0.1	-1.3053044102 +- 0.0011275	-0.09470	1
C9	C6	-2116.1632555380	1.10 +- 0.1	1.2592781342 +- 0.0107204	-0.15928	1
C10	C2	-2106.9977755107	0.080 +- 0.1	0.5041377297 +- 0.0156753	-0.42414	1

Correlation of experimental and calculated RDCs:

RMSD /(Hz) : 0.1627520233

Q-Factor : 0.0186770435 (as defined by eg. Cornilescu)

Q-Da : 0.0046304603 (as given per default by PALES)

Q-Baltzar : 0.0186770435 (as defined by Baltzar Stevensson)

Chi^2 : 2.6488221089 (RMSD normalized to the sum of all errors)

N over Chi^2 : 3.3977366656 (Chi^2 normalized to the Number of RDCs (as used by Luy))

Pearson`s R : 0.9998346298 (Correlation Coefficient)

Pearson`s R2 : 0.9996692870 (Correlation Coefficient squared)

Linear Fit of experimental and calculated RDCs:

Chi^2_Fit : 16.7249394105 (Residue of minimization)

Fit-Q : 0.0192585642 (Probability of real chi^2 higher than the one above)

Offset : 0.0939608527 +/- 0.03972

Slope : 0.9961741493 +/- 0.00509

Tensor properties:

Saupe Order Matrix:

5.72211297e-04 6.73358264e-04 1.21187300e-04
6.73358264e-04 2.24402804e-04 3.24119160e-04
1.21187300e-04 3.24119160e-04 -7.96614101e-04

'Irreducible Representation' of Alignment Tensor:

A0 A1R A1I A2R A2I
-1.26289697e-03 1.56866934e-04 4.19545439e-04 2.25104661e-04 8.71606569e-04

General Magnitude of Alignment Tensor:

GMag : 1.90181498e-03 (2*Da/DmaxPQ)*sqrt(pi*(4+3*R^2)/5) with DmaxPQ==1.0

Eigenvalues of SaupeMatrix (xx,yy,zz):

-2.43513436e-04 -8.95526455e-04 1.13903989e-03

Eigenvectors of SaupeMatrix (1st col xx, 2nd col yy, 3rd col zz):

-6.35326386e-01 6.56742384e-02 7.69446085e-01
7.18886974e-01 -3.13636266e-01 6.20349749e-01
2.82067194e-01 9.47269332e-01 1.52049041e-01

Rotation of PAS to PDB frame (relative orientation):

Euler1 (ZYX) : alpha = 73.4181137715 beta = 81.2543098147 gamma = 141.1232328063
Euler2 (ZYX) : alpha = -73.4181137715 beta = 98.7456901853 gamma = -38.8767671937
Euler3 (ZYX) : alpha = 106.5818862285 beta = 98.7456901853 gamma = -38.8767671937
Euler4 (ZYX) : alpha = -106.5818862285 beta = 81.2543098147 gamma = 141.1232328063
Averages and Errors from Monte-Carlo-Simulation (1200 steps)
Average : alpha = 73.4086512322 beta = 81.2531850176 gamma = 141.1199850704
Error : alpha = 0.3234167685 beta = 0.1331473060 gamma = 0.1350763890
Cardan (XYZ) : phi = -76.2281795392 theta = 50.3041738066 psi = -174.0982472423

Quaternion : (x = -0.3627191887; y = -0.5407497293; z = -0.7247433498; w = 0.2253255362)
Axis Angle : (x = -0.3722932559; y = -0.5550229589; z = -0.7438731388; w = 153.9559568130)

Da : 5.69519946e-04 (Axial component of the Saupe tensor: 0.5*SaupeEigenValue(zz))

Dr : 2.17337673e-04 (Rhombic component of the Saupe tensor: 1/3*(SaupeEigenValue(xx)-SaupeEigenValue(yy)))

Aa : 1.13903989e-03 (Axial component of the Alignment tensor: SaupeEigenValue(zz))

Ar : 4.34675346e-04 (Rhombic component of the Alignment tensor: 2/3*(SaupeEigenValue(xx)-SaupeEigenValue(yy)))

Da_NH : 1.22931962e+01 (Da normalized to one-bond NH dipolar interaction: 0.5*21585.19*Aa)

R : 3.81615560e-01 (Rhombicity of the Alignment tensor: Ar/Aa (range:[0,2/3]))

eta : 5.72423340e-01 (Asymmetry parameter of the Alignment tensor: R/Rmax = (SaupeEigenValue(xx)-SaupeEigenValue(yy))/SaupeEigenValue(zz) = (3/2)*R)

GDO : 1.19963280e-03 (Generalized degree of order: qrt(2/3)*|SaupeEigenValues|)

7.4.6 Tensor für (-)-IPC in Chloroform-D₁ gemessen in PBLG_{HMW}

Number of RDCs: 9

Cosine Matrix:

6.94250521e-01 1.01216454e-01 -2.38496172e-02 -8.04307781e-01 4.72164487e-02
4.20575873e-02 3.16318524e-01 8.72722189e-02 9.58539871e-01 6.58036525e-02
-5.18759211e-02 -2.53782233e-02 -6.99411329e-01 6.23433610e-01 -6.70315818e-01
8.06709713e-01 5.57697158e-02 -6.45283198e-02 6.47181090e-01 -1.73717029e-01
-4.90975924e-01 4.24528750e-01 -5.16822459e-01 -1.48914946e-01 4.17584687e-02
-1.02384308e-01 -3.67298104e-01 -2.19097626e-02 -1.31598574e-02 8.82650438e-01
-3.53096603e-01 -1.25458277e-01 8.66464695e-01 -3.57128979e-01 -4.75221800e-01
1.70192213e-02 -4.85949701e-03 -6.55248444e-01 6.67121576e-01 -6.77090059e-01
-4.40662362e-01 -1.56871217e-01 -9.07752006e-01 -2.26196374e-01 3.17505002e-01

SingularValues of Cosine Matrix:

w_i : 3.81050859e+05 2.79022221e+05 1.52046805e+05 1.33688493e+05 2.58466979e+05

Condition Number of Cosine Matrix: 1.4742728838

Rank of Cosine Matrix: 5

Saupe vector: zz, xx-yy, xy, xz, yz

S_ij : -6.57947460e-04 3.35687144e-04 5.48114903e-04 1.89572754e-04 3.53126060e-04

Averages and Error of Saupe vector

Losonczi Method, 1300 Monte-Carlo steps: zz, xx-yy, xy, xz, yz

Average : -6.57946277e-04 3.35926699e-04 5.48192777e-04 1.89547644e-04 3.53012487e-04

Error : 3.93556419e-06 6.87034688e-06 5.85989665e-06 2.91690478e-06 4.78316318e-06

%-Error: : 0.5981588969 2.0451922664 1.0689481685 1.5388768294 1.3549558051

Atherton Method, from Sensitivities: zz, xx-yy, xy, xz, yz

Error : 3.89985571e-06 7.26346499e-06 5.66340584e-06 2.18632763e-06 4.87800957e-06

%-Error: : 0.5927316330 2.1622172342 1.0331047903 1.1534448985 1.3818235193

RDCs:

Atom1	Atom2	Dmax	RDCexp	RDCtheo	Residue	Weight
C1	H1	-22943.0003042594	13.300000 +- 0.10	13.1159882880 +- 0.0267896	0.18401	1
C2	H2	-22931.6610572726	-7.400000 +- 0.10	-7.5972045219 +- 0.1366925	0.19720	1
C3	H3	-22953.0588151686	11.100000 +- 0.10	10.9317441227 +- 0.1346135	0.16826	1
C4	H4s	-22943.8024229289	10.900000 +- 0.10	11.1524425446 +- 0.0972068	-0.25244	1
C4	H4a	-22954.6642716777	-4.000000 +- 0.10	-3.8743548241 +- 0.0523083	-0.12565	1
C5	H5	-22981.6696954277	-5.500000 +- 0.10	-5.5443116616 +- 0.0259390	0.04431	1
C8	C6	-2092.5735857281	-1.100000 +- 0.10	-0.8989934013 +- 0.0010232	-0.20101	1
C9	C6	-2116.1632555380	0.800000 +- 0.10	1.0255150011 +- 0.0107899	-0.22552	1
C10	C2	-2106.9977755107	0.080000 +- 0.10	0.4025224364 +- 0.0153231	-0.32252	1

Correlation of experimental and calculated RDCs:

RMSD /(Hz) : 0.2048898989

Q-Factor : 0.0269091257 (as defined by eg. Cornilescu)

Q-Da : 0.0067433484 (as given per default by PALES)

Q-Baltzar : 0.0269091257 (as defined by Baltzar Stevensson)

Chi^2 : 4.1979870686 (RMSD normalized to the sum of all errors)

N over Chi^2 : 2.1438846411 (Chi^2 normalized to the Number of RDCs (as used by Luy))

Pearson`s R : 0.9996456838 (Correlation Coefficient)

Pearson`s R2 : 0.9992914931 (Correlation Coefficient squared)

Linear Fit of experimental and calculated RDCs:

Chi^2_Fit : 22.4153050079 (Residue of minimization)

Fit-Q : 0.0021535443 (Probability of real chi^2 higher than the one above)

Offset : 0.1019589719 +/- 0.03910

Slope : 0.9935071181 +/- 0.00564

Tensor properties:

Saupe Order Matrix:

4.96817302e-04 5.48114903e-04 1.89572754e-04

5.48114903e-04 1.61130158e-04 3.53126060e-04

1.89572754e-04 3.53126060e-04 -6.57947460e-04

'Irreducible Representation' of Alignment Tensor:

A0	A1R	A1I	A2R	A2I
-1.04306445e-03	2.45386248e-04	4.57092473e-04	2.17259619e-04	7.09489399e-04

General Magnitude of Alignment Tensor:

GMag : 1.65149424e-03 (2*Da/DmaxPQ)*sqrt(pi*(4+3*R^2)/5) with DmaxPQ==1.0

Eigenvalues of SaupeMatrix (xx,yy,zz):

-1.94060346e-04 -7.89346630e-04 9.83406976e-04

Eigenvectors of SaupeMatrix (1st col xx, 2nd col yy, 3rd col zz):

-6.42630960e-01 1.35532091e-02 7.66055977e-01

7.13095949e-01 -3.55092583e-01 6.04486084e-01

2.80213522e-01 9.34732886e-01 2.18528749e-01

Rotation of PAS to PDB frame (relative orientation):

Euler1 (ZYZ) : alpha = 73.3123602797 beta = 77.3773659894 gamma = 141.7234294108

Euler2 (ZYZ) : alpha = -73.3123602797 beta = 102.6226340106 gamma = -38.2765705892

Euler3 (ZYZ) : alpha = 106.6876397203 beta = 102.6226340106 gamma = -38.2765705892

Euler4 (ZYZ) : alpha = -106.6876397203 beta = 77.3773659894 gamma = 141.7234294108

Averages and Errors from Monte-Carlo-Simulation (1300 steps)

Average : alpha = 73.3123504276 beta = 77.3812570977 gamma = 141.7289890775

Error : alpha = 0.3541010919 beta = 0.1536467268 gamma = 0.1486592386

Cardan (XYZ) : phi = -70.1244875132 theta = 50.0010281287 psi = -178.7918002276

Quaternion : (x = -0.3514017909; y = -0.5169646091; z = -0.7443541312; w = 0.2349495725)

Axis Angle : (x = -0.3615216641; y = -0.5318524566; z = -0.7657904745; w = 152.8226994737)

Da : 4.91703488e-04 (Axial component of the Saupe tensor: 0.5*SaupeEigenValue(zz))

Dr : 1.98428762e-04 (Rhombic component of the Saupe tensor: 1/3*(SaupeEigenValue(xx)-SaupeEigenValue(yy)))

Aa : 9.83406976e-04 (Axial component of the Alignment tensor: SaupeEigenValue(zz))

Ar : 3.96857523e-04 (Rhombic component of the Alignment tensor: 2/3*(SaupeEigenValue(xx)-SaupeEigenValue(yy)))

Da_NH : 1.06135132e+01 (Da normalized to one-bond NH dipolar interaction: 0.5*21585.19*Aa)

R : 4.03553699e-01 (Rhombicity of the Alignment tensor: Ar/Aa (range:[0,2/3]))

eta : 6.05330549e-01 (Asymmetry parameter of the Alignment tensor: R/Rmax = (SaupeEigenValue(xx)-SaupeEigenValue(yy))/SaupeEigenValue(zz) = (3/2)*R)

GDO : 1.0417341e-03 (Generalized degree of order: sqrt(2/3)*|SaupeEigenValues|)

7.4.7 Vergleich der Orientierungen der Tensoren in den unterschiedlichen Orientierungsmedien in Chloroform-D₁

7.4.7.1 Vergleich von Tensoren gemessen in *poly*-83:

Tensor A: isoplus (nm391-3_plusipc.fcht.sp.rdc)
Tensor B: isominus (nm391-4-minusipc.fcht.sp.rdc)

Generalized Scalar Product = -0.479134
Generalized Angle beta (rad) = 2.07046
Generalized Angle beta (deg) = 118.629
Donald's Similarity Measure (%) = -4.53529

Tensor A: isoplus (nm391-3_plusipc.fcht.sp.rdc)
Tensor B: isoplus (nm391-7_plusipc.fcht.sp.rdc)

Generalized Scalar Product = 0.999228
Generalized Angle beta (rad) = 0.0392996
Generalized Angle beta (deg) = 2.2517
Donald's Similarity Measure (%) = 99.9995

Tensor A: isominus (nm391-4-minusipc.fcht.sp.rdc)
Tensor B: isominus (nm391-5-minusipc.fcht.sp.rdc)

Generalized Scalar Product = 0.999636
Generalized Angle beta (rad) = 0.0269909
Generalized Angle beta (deg) = 1.54647
Donald's Similarity Measure (%) = 100

Tensor A: isominus (nm391-5-minusipc.fcht.sp.rdc)
Tensor B: isoplus (nm391-7_plusipc.fcht.sp.rdc)

Generalized Scalar Product = -0.514164
Generalized Angle beta (rad) = 2.11083
Generalized Angle beta (deg) = 120.942
Donald's Similarity Measure (%) = -7.21263

7.4.7.2 Vergleich von Tensoren gemessen in PPEMG:

Tensor A: isominus (minus_la34.fcht.sp.rdc)

Tensor B: isominus (plus_la34.fcht.sp.rdc)

Generalized Scalar Product = 0.938379
Generalized Angle beta (rad) = 0.352886
Generalized Angle beta (deg) = 20.2189
Donald's Similarity Measure (%) = -159.308

7.4.7.3 Vergleich von Tensoren gemessen in PBLG_{HMW} :

Tensor A: isominus (pblgisominus_minus_struct.fcht.sp.rdc)
Tensor B: isominus (pblgisoplus_minus_struct.fcht.sp.rdc)

Generalized Scalar Product = 0.990951
Generalized Angle beta (rad) = 0.134632
Generalized Angle beta (deg) = 7.71382
Donald's Similarity Measure (%) = 99.9986
Axis/Angle-Rotation (deg) = 0

7.4.8 Daten für (-)-IPC gemessen in *poly*-84 bei unterschiedlichen Temperaturen in Chloroform-D₁

7.4.8.1 Tensor bei 293 K

Number of RDCs: 10

Cosine Matrix:

6.943e-01	1.012e-01	-2.385e-02	-8.043e-01	4.722e-02
4.206e-02	3.163e-01	8.727e-02	9.585e-01	6.580e-02
-5.188e-02	-2.538e-02	-6.994e-01	6.234e-01	-6.703e-01
8.067e-01	5.577e-02	-6.453e-02	6.472e-01	-1.737e-01
-4.910e-01	4.245e-01	-5.168e-01	-1.489e-01	4.176e-02
-1.515e-01	-3.467e-01	3.296e-01	-1.858e-01	-8.239e-01
-4.642e-01	4.285e-01	4.675e-01	2.959e-01	7.545e-02
-3.531e-01	-1.255e-01	8.665e-01	-3.571e-01	-4.752e-01
1.702e-02	-4.859e-03	-6.552e-01	6.671e-01	-6.771e-01
-4.407e-01	-1.569e-01	-9.078e-01	-2.262e-01	3.175e-01

SingularValues of Cosine Matrix:

w_i : 3.312e+05 2.760e+05 1.612e+05 5.971e+04 9.640e+04

Condition Number of Cosine Matrix: 3.436

Rank of Cosine Matrix: 5

Saupe vector: zz, xx-yy, xy, xz, yz

S_ij : -6.263e-04 -1.001e-04 2.079e-04 -2.166e-04 3.905e-04

Averages and Error of Saupe vector

Losonczi Method, 1200 Monte-Carlo steps: zz, xx-yy, xy, xz, yz

Average : -6.264e-04 -9.984e-05 2.081e-04 -2.167e-04 3.900e-04

Error : 3.913e-06 1.138e-05 1.025e-05 3.741e-06 1.383e-05

%-Error: : 0.625 11.400 4.926 1.727 3.546

Atherton Method, from Sensitivities: zz, xx-yy, xy, xz, yz

Error : 4.102e-06 1.434e-05 1.374e-05 4.891e-06 1.489e-05

%-Error: : 0.655 14.367 6.604 2.257 3.818

RDCs:

Atom1	Atom2	Dmax	RDCexp	RDCtheo	Residue	Weight
C1	H1	-22943.000	5.750 +- 0.100	5.901 +- 0.029	-0.151	1.00
C2	H2	-22931.661	4.800 +- 0.100	5.087 +- 0.210	-0.287	1.00
C3	H3	-22953.059	10.350 +- 0.500	11.641 +- 0.335	-1.291	1.00
C4	H4s	-22943.802	17.050 +- 0.100	16.802 +- 0.072	0.248	1.00
C4	H4a	-22954.664	-4.650 +- 0.100	-4.732 +- 0.054	0.082	1.00

C7	H7s	-23375.805	1.800 +- 0.300	1.948 +- 0.310	-0.148	1.00
C7	H7a	-23095.725	-6.150 +- 0.300	-7.168 +- 0.231	1.018	1.00
C8	C6	-2092.574	-0.760 +- 0.100	-0.640 +- 0.004	-0.120	1.00
C9	C6	-2116.163	1.110 +- 0.100	1.175 +- 0.029	-0.065	1.00
C10	C2	-2106.998	-0.600 +- 0.100	-0.582 +- 0.020	-0.018	1.00

Correlation of experimental and calculated RDCs:

RMSD /(Hz) : 0.540
 Q-Factor : 0.075 (as defined by eg. Cornilescu)
 Q-Da : 0.021 (as given per default by PALES)
 Q-Baltzar : 0.032 (as defined by Baltzar Stevansson)
 Chi^2 : 5.834 (RMSD normalized to the sum of all errors)
 N over Chi^2 : 1.714 (Chi^2 normalized to the Number of RDCs (as used by Luy))
 Pearson`s R : 0.998 (Correlation Coefficient)
 Pearson`s R2 : 0.995 (Correlation Coefficient squared)

Linear Fit of experimental and calculated RDCs:

Chi^2_Fit : 21.367 (Residue of minimization)
 Fit-Q : 0.006 (Probability of real chi^2 higher than the one above)
 Offset : 0.034 +/- 0.045
 Slope : 0.996 +/- 0.007

Tensor properties:

Saupe Order Matrix:

2.631e-04	2.079e-04	-2.166e-04
2.079e-04	3.632e-04	3.905e-04
-2.166e-04	3.905e-04	-6.263e-04

'Irreducible Representation' of Alignment Tensor:

A0	A1R	A1I	A2R	A2I
-9.929e-04	-2.804e-04	5.055e-04	-6.481e-05	2.691e-04

General Magnitude of Alignment Tensor:

GMag : -1.344e-03 (2*Da/DmaxPQ)*sqrt(pi*(4+3*R^2)/5) with DmaxPQ==1.0

Eigenvalues of SaupeMatrix (xx,yy,zz):

2.675e-04 5.632e-04 -8.306e-04

Eigenvectors of SaupeMatrix (1st col xx, 2nd col yy, 3rd col zz):

8.563e-01	4.550e-01	2.444e-01
-3.639e-01	8.673e-01	-3.396e-01
-3.666e-01	2.019e-01	9.082e-01

Rotation of PAS to PDB frame (relative orientation):

Euler1 (ZYZ) : alpha = 151.160 beta = 24.737 gamma = -125.744
 Euler2 (ZYZ) : alpha = -151.160 beta = 155.263 gamma = 54.256
 Euler3 (ZYZ) : alpha = 28.840 beta = 155.263 gamma = 54.256
 Euler4 (ZYZ) : alpha = -28.840 beta = 24.737 gamma = -125.744
 Averages and Errors from Monte-Carlo-Simulation (1200 steps)
 Average : alpha = 151.229 beta = 24.727 gamma = -125.773
 Error : alpha = 3.037 beta = 0.356 gamma = 0.800
 Cardan (XYZ) : phi = 20.503 theta = 14.149 psi = -27.987

Quaternion : (x = -0.142; y = -0.160; z = 0.215; w = 0.953)

Axis Angle : (x = -0.468; y = -0.528; z = 0.708; w = 35.324)

Da : -4.153e-04 (Axial component of the Saupe tensor: 0.5*SaupeEigenValue(zz))

Dr : -9.856e-05 (Rhombic component of the Saupe tensor: 1/3*(SaupeEigenValue(xx)-SaupeEigenValue(yy)))

Aa : -8.306e-04 (Axial component of the Alignment tensor: SaupeEigenValue(zz))

Ar : -1.971e-04 (Rhombic component of the Alignment tensor: 2/3*(SaupeEigenValue(xx)-SaupeEigenValue(yy)))

Da_NH : -8.965e+00 (Da normalized to one-bond NH dipolar interaction: 0.5*21585.19*Aa)

R : 2.373e-01 (Rhombicity of the Alignment tensor: Ar/Aa (range:[0,2/3]))

eta : 3.560e-01 (Asymmetry parameter of the Alignment tensor: R/Rmax = (SaupeEigenValue(xx)-SaupeEigenValue(yy))/SaupeEigenValue(zz) = (3/2)*R)

GDO : 8.480e-04 (Generalized degree of order: sqrt(2/3)*|SaupeEigenValues|)

7.4.8.2 Tensor bei 298 K

Number of RDCs: 10

Cosine Matrix:

```
6.943e-01 1.012e-01 -2.385e-02 -8.043e-01 4.722e-02
4.206e-02 3.163e-01 8.727e-02 9.585e-01 6.580e-02
-5.188e-02 -2.538e-02 -6.994e-01 6.234e-01 -6.703e-01
8.067e-01 5.577e-02 -6.453e-02 6.472e-01 -1.737e-01
-4.910e-01 4.245e-01 -5.168e-01 -1.489e-01 4.176e-02
-1.515e-01 -3.467e-01 3.296e-01 -1.858e-01 -8.239e-01
-4.642e-01 4.285e-01 4.675e-01 2.959e-01 7.545e-02
-3.531e-01 -1.255e-01 8.665e-01 -3.571e-01 -4.752e-01
1.702e-02 -4.859e-03 -6.552e-01 6.671e-01 -6.771e-01
-4.407e-01 -1.569e-01 -9.078e-01 -2.262e-01 3.175e-01
```

SingularValues of Cosine Matrix:

w_i : 2.820e+05 2.036e+05 6.889e+04 1.484e+05 1.362e+05

Condition Number of Cosine Matrix: 2.071

Rank of Cosine Matrix: 5

Saupe vector: zz, xx-yy, xy, xz, yz

S_ij : -5.710e-04 -1.076e-04 1.697e-04 -1.947e-04 3.207e-04

Averages and Error of Saupe vector

Losonczi Method, 1400 Monte-Carlo steps: zz, xx-yy, xy, xz, yz

Average : -5.711e-04 -1.079e-04 1.696e-04 -1.944e-04 3.205e-04

Error : 5.182e-06 1.146e-05 7.603e-06 5.606e-06 9.422e-06

%-Error: : 0.907 10.624 4.482 2.883 2.939

Atherton Method, from Sensitivities: zz, xx-yy, xy, xz, yz

Error : 5.666e-06 1.291e-05 7.893e-06 4.905e-06 9.506e-06

%-Error: : 0.992 11.960 4.653 2.523 2.966

RDCs:

Atom1	Atom2	Dmax	RDCexp	RDCtheo	Residue	Weight
C1	H1	-22943.000	4.800 +- 0.200	5.498 +- 0.012	-0.698	1.00
C2	H2	-22931.661	4.100 +- 0.200	4.787 +- 0.241	-0.687	1.00
C3	H3	-22953.059	9.000 +- 0.200	9.703 +- 0.200	-0.703	1.00
C4	H4s	-22943.802	15.400 +- 0.100	15.127 +- 0.145	0.273	1.00
C4	H4a	-22954.664	-4.150 +- 0.100	-4.345 +- 0.047	0.195	1.00
C7	H7s	-23375.805	1.450 +- 0.200	1.128 +- 0.259	0.322	1.00
C7	H7a	-23095.725	-6.150 +- 0.200	-6.117 +- 0.195	-0.033	1.00
C8	C6	-2092.574	-0.750 +- 0.100	-0.584 +- 0.007	-0.166	1.00
C9	C6	-2116.163	0.980 +- 0.100	0.989 +- 0.016	-0.009	1.00
C10	C2	-2106.998	-0.500 +- 0.100	-0.548 +- 0.020	0.048	1.00

Correlation of experimental and calculated RDCs:

RMSD /(Hz) : 0.412

Q-Factor : 0.064 (as defined by eg. Cornilescu)

Q-Da : 0.018 (as given per default by PALES)

Q-Baltzar : 0.042 (as defined by Baltzar Stevansson)

Chi^2 : 6.801 (RMSD normalized to the sum of all errors)

N over Chi^2 : 1.470 (Chi^2 normalized to the Number of RDCs (as used by Luy))

Pearson's R : 0.998 (Correlation Coefficient)

Pearson's R2 : 0.996 (Correlation Coefficient squared)

Linear Fit of experimental and calculated RDCs:

Chi^2_Fit : 30.750 (Residue of minimization)

Fit-Q : 0.000 (Probability of real chi^2 higher than the one above)

Offset : 0.031 +/- 0.047

Slope : 1.010 +/- 0.009

Tensor properties:

Saupe Order Matrix:

2.317e-04 1.697e-04 -1.947e-04

1.697e-04 3.393e-04 3.207e-04
-1.947e-04 3.207e-04 -5.710e-04

'Irreducible Representation' of Alignment Tensor:

A0 A1R A1I A2R A2I
-9.052e-04 -2.520e-04 4.151e-04 -6.967e-05 2.197e-04

General Magnitude of Alignment Tensor:

GMag : -1.182e-03 (2*Da/DmaxPQ)*sqrt(pi*(4+3*R^2)/5) with DmaxPQ==1.0

Eigenvalues of SaupeMatrix (xx,yy,zz):

2.403e-04 4.912e-04 -7.314e-04

Eigenvectors of SaupeMatrix (1st col xx, 2nd col yy, 3rd col zz):

8.669e-01 4.364e-01 2.409e-01
-3.561e-01 8.803e-01 -3.133e-01
-3.488e-01 1.858e-01 9.186e-01

Rotation of PAS to PDB frame (relative orientation):

Euler1 (ZYZ) : alpha = 151.956 beta = 23.280 gamma = -127.556
Euler2 (ZYZ) : alpha = -151.956 beta = 156.720 gamma = 52.444
Euler3 (ZYZ) : alpha = 28.044 beta = 156.720 gamma = 52.444
Euler4 (ZYZ) : alpha = -28.044 beta = 23.280 gamma = -127.556
Averages and Errors from Monte-Carlo-Simulation (1400 steps)
Average : alpha = 151.917 beta = 23.262 gamma = -127.542
Error : alpha = 2.755 beta = 0.325 gamma = 0.881
Cardan (XYZ) : phi = 18.834 theta = 13.940 psi = -26.724

Quaternion : (x = -0.130; y = -0.154; z = 0.207; w = 0.957)

Axis Angle : (x = -0.451; y = -0.533; z = 0.716; w = 33.602)

Da : -3.657e-04 (Axial component of the Saupe tensor: 0.5*SaupeEigenValue(zz))

Dr : -8.363e-05 (Rhombic component of the Saupe tensor: 1/3*(SaupeEigenValue(xx)-SaupeEigenValue(yy)))

Aa : -7.314e-04 (Axial component of the Alignment tensor: SaupeEigenValue(zz))

Ar : -1.673e-04 (Rhombic component of the Alignment tensor: 2/3*(SaupeEigenValue(xx)-SaupeEigenValue(yy)))

Da_NH : -7.894e+00 (Da normalized to one-bond NH dipolar interaction: 0.5*21585.19*Aa)

R : 2.287e-01 (Rhombicity of the Alignment tensor: Ar/Aa (range:[0,2/3]))

eta : 3.430e-01 (Asymmetry parameter of the Alignment tensor: R/Rmax = (SaupeEigenValue(xx)-SaupeEigenValue(yy))/SaupeEigenValue(zz) = (3/2)*R)

GDO : 7.457e-04 (Generalized degree of order: sqrt(2/3)*|SaupeEigenValues|)

7.4.8.3 Tensor bei 303 K

Number of RDCs: 10

Cosine Matrix:

6.943e-01 1.012e-01 -2.385e-02 -8.043e-01 4.722e-02
4.206e-02 3.163e-01 8.727e-02 9.585e-01 6.580e-02
-5.188e-02 -2.538e-02 -6.994e-01 6.234e-01 -6.703e-01
8.067e-01 5.577e-02 -6.453e-02 6.472e-01 -1.737e-01
-4.910e-01 4.245e-01 -5.168e-01 -1.489e-01 4.176e-02
-1.515e-01 -3.467e-01 3.296e-01 -1.858e-01 -8.239e-01
-4.642e-01 4.285e-01 4.675e-01 2.959e-01 7.545e-02
-3.531e-01 -1.255e-01 8.665e-01 -3.571e-01 -4.752e-01
1.702e-02 -4.859e-03 -6.552e-01 6.671e-01 -6.771e-01
-4.407e-01 -1.569e-01 -9.078e-01 -2.262e-01 3.175e-01

SingularValues of Cosine Matrix:

w_i : 2.819e+05 2.738e+05 1.688e+05 5.722e+04 1.120e+05

Condition Number of Cosine Matrix: 2.518

Rank of Cosine Matrix: 5

Saupe vector: zz, xx-yy, xy, xz, yz

S_ij : -4.647e-04 -5.561e-05 1.604e-04 -1.913e-04 2.313e-04

Averages and Error of Saupe vector

Losonczi Method, 1300 Monte-Carlo steps: zz, xx-yy, xy, xz, yz

Average : -4.646e-04 -5.555e-05 1.605e-04 -1.915e-04 2.307e-04

Error : 3.853e-06 1.254e-05 9.605e-06 3.932e-06 1.214e-05

%-Error: : 0.829 22.580 5.985 2.053 5.261

Atherton Method, from Sensitivities: zz, xx-yy, xy, xz, yz

Error : 4.207e-06 1.455e-05 1.049e-05 3.591e-06 1.271e-05

%-Error: : 0.906 26.187 6.537 1.875 5.510

RDCs:

Atom1	Atom2	Dmax	RDCexp	RDCtheo	Residue	Weight
C1	H1	-22943.000	3.600 +- 0.100	3.838 +- 0.026	-0.238	1.00
C2	H2	-22931.661	3.150 +- 0.200	4.386 +- 0.219	-1.236	1.00
C3	H3	-22953.059	7.600 +- 0.200	8.285 +- 0.297	-0.685	1.00
C4	H4s	-22943.802	13.050 +- 0.100	12.672 +- 0.083	0.378	1.00
C4	H4a	-22954.664	-3.450 +- 0.100	-3.668 +- 0.037	0.218	1.00
C7	H7s	-23375.805	0.700 +- 0.300	0.291 +- 0.292	0.409	1.00
C7	H7a	-23095.725	-4.850 +- 0.300	-5.259 +- 0.235	0.409	1.00
C8	C6	-2092.574	-0.590 +- 0.100	-0.562 +- 0.004	-0.028	1.00
C9	C6	-2116.163	0.740 +- 0.100	0.840 +- 0.025	-0.100	1.00
C10	C2	-2106.998	-0.370 +- 0.100	-0.389 +- 0.020	0.019	1.00

Correlation of experimental and calculated RDCs:

RMSD /(Hz) : 0.509

Q-Factor : 0.095 (as defined by eg. Cornilescu)

Q-Da : 0.028 (as given per default by PALES)

Q-Baltzar : 0.061 (as defined by Baltzar Stevensson)

Chi^2 : 8.095 (RMSD normalized to the sum of all errors)

N over Chi^2 : 1.235 (Chi^2 normalized to the Number of RDCs (as used by Luy)

Pearson`s R : 0.995 (Correlation Coefficient)

Pearson`s R2 : 0.991 (Correlation Coefficient squared)

Linear Fit of experimental and calculated RDCs:

Chi^2_Fit : 42.085 (Residue of minimization)

Fit-Q : 0.000 (Probability of real chi^2 higher than the one above)

Offset : 0.013 +/- 0.044

Slope : 0.998 +/- 0.009

Tensor properties:

Saupe Order Matrix:

2.045e-04 1.604e-04 -1.913e-04

1.604e-04 2.602e-04 2.313e-04

-1.913e-04 2.313e-04 -4.647e-04

'Irreducible Representation' of Alignment Tensor:

A0	A1R	A1I	A2R	A2I
-7.367e-04	-2.476e-04	2.994e-04	-3.599e-05	2.076e-04

General Magnitude of Alignment Tensor:

GMag : -9.661e-04 (2*Da/DmaxPQ)*sqrt(pi*(4+3*R^2)/5) with DmaxPQ==1.0

Eigenvalues of SaupeMatrix (xx,yy,zz):

1.983e-04 3.999e-04 -5.982e-04

Eigenvectors of SaupeMatrix (1st col xx, 2nd col yy, 3rd col zz):

7.671e-01 5.785e-01 2.772e-01

-5.038e-01 8.108e-01 -2.979e-01

-3.971e-01 8.891e-02 9.135e-01

Rotation of PAS to PDB frame (relative orientation):

Euler1 (ZYZ) : alpha = 167.381 beta = 24.013 gamma = -132.936

Euler2 (ZYZ) : alpha = -167.381 beta = 155.987 gamma = 47.064

Euler3 (ZYZ) : alpha = 12.619 beta = 155.987 gamma = 47.064

Euler4 (ZYZ) : alpha = -12.619 beta = 24.013 gamma = -132.936

Averages and Errors from Monte-Carlo-Simulation (1300 steps)

Average : alpha = 167.353 beta = 24.005 gamma = -133.017

Error : alpha = 3.961 beta = 0.355 gamma = 1.166
 Cardan (XYZ) : phi = 18.064 theta = 16.093 psi = -37.019

Quaternion : (x = -0.104; y = -0.180; z = 0.290; w = 0.934)
 Axis Angle : (x = -0.290; y = -0.506; z = 0.812; w = 41.779)

Da : -2.991e-04 (Axial component of the Saupe tensor: 0.5*SaupeEigenValue(zz))

Dr : -6.722e-05 (Rhombic component of the Saupe tensor: 1/3*(SaupeEigenValue(xx)-SaupeEigenValue(yy)))

Aa : -5.982e-04 (Axial component of the Alignment tensor: SaupeEigenValue(zz))

Ar : -1.344e-04 (Rhombic component of the Alignment tensor: 2/3*(SaupeEigenValue(xx)-SaupeEigenValue(yy)))

Da_NH : -6.456e+00 (Da normalized to one-bond NH dipolar interaction: 0.5*21585.19*Aa)

R : 2.248e-01 (Rhombicity of the Alignment tensor: Ar/Aa (range:[0,2/3]))

eta : 3.371e-01 (Asymmetry parameter of the Alignment tensor: R/Rmax = (SaupeEigenValue(xx)-SaupeEigenValue(yy))/SaupeEigenValue(zz) = (3/2)*R)

GDO : 6.094e-04 (Generalized degree of order: sqrt(2/3)*|SaupeEigenValues|)

7.4.9 Vergleich der Daten für (-)-IPC gemessen in *poly*-84 bei unterschiedlichen Temperaturen in Chloroform-D₁

ensor A: isominus (nm391-8_293K.fcht.sp.rdc)
 Tensor B: isominus (nm391-8_298K.fcht.sp.rdc)

Generalized Scalar Product = 0.998671
 Generalized Angle beta (rad) = 0.0515612
 Generalized Angle beta (deg) = 2.95424
 Donald's Similarity Measure (%) = 99.9994

Tensor A: isominus (nm391-8_293K.fcht.sp.rdc)
 Tensor B: isominus (nm391-8_303K.fcht.sp.rdc)

Generalized Scalar Product = 0.992729
 Generalized Angle beta (rad) = 0.120666
 Generalized Angle beta (deg) = 6.91363
 Donald's Similarity Measure (%) = 99.9845

Tensor A: isominus (nm391-8_298K.fcht.sp.rdc)
 Tensor B: isominus (nm391-8_303K.fcht.sp.rdc)

Generalized Scalar Product = 0.995121
 Generalized Angle beta (rad) = 0.0988226
 Generalized Angle beta (deg) = 5.66212
 Donald's Similarity Measure (%) = 99.9912

7.4.10 Vergleich der Daten für (+)-IPC gemessen in *poly*-84 in unterschiedlichen Lösungsmitteln

7.4.10.1 Tensor in Tetrachlorkohlenstoff

Number of RDCs: 8

Cosine Matrix:
 6.943e-01 1.012e-01 -2.385e-02 -8.043e-01 4.722e-02
 -5.188e-02 -2.538e-02 -6.994e-01 6.234e-01 -6.703e-01
 8.067e-01 5.577e-02 -6.453e-02 6.472e-01 -1.737e-01
 -4.910e-01 4.245e-01 -5.168e-01 -1.489e-01 4.176e-02

```

-1.024e-01 -3.673e-01 -2.191e-02 -1.316e-02 8.827e-01
-3.531e-01 -1.255e-01 8.665e-01 -3.571e-01 -4.752e-01
1.702e-02 -4.859e-03 -6.552e-01 6.671e-01 -6.771e-01
-4.407e-01 -1.569e-01 -9.078e-01 -2.262e-01 3.175e-01

```

SingularValues of Cosine Matrix:

```

w_i      : 3.424e+04 2.790e+04 1.518e+04 8.655e+03 2.258e+04

```

Condition Number of Cosine Matrix: 1.517

Rank of Cosine Matrix: 5

Saupe vector: zz, xx-yy, xy, xz, yz

```

S_ij      : -2.753e-04 1.439e-03 7.853e-04 -3.593e-04 -1.199e-04

```

Averages and Error of Saupe vector

Losonczi Method, 1200 Monte-Carlo steps: zz, xx-yy, xy, xz, yz

```

Average    : -2.752e-04 1.440e-03 7.841e-04 -3.589e-04 -1.196e-04

```

```

Error      : 4.077e-05 1.031e-04 6.272e-05 4.901e-05 5.697e-05

```

```

%-Error:    : 14.816 7.158 8.000 13.657 47.637

```

Atherton Method, from Sensitivities: zz, xx-yy, xy, xz, yz

```

Error      : 3.924e-05 1.045e-04 6.023e-05 4.836e-05 5.117e-05

```

```

%-Error:    : 14.259 7.259 7.681 13.475 42.783

```

RDCs:

Atom1	Atom2	Dmax	RDCexp	RDCtheo	Residue	Weight
C1	H1	-22943.000	-5.250 +- 1.000	-5.028 +- 0.012	-0.222	1.00
C3	H3	-22953.059	15.950 +- 1.000	16.414 +- 1.291	-0.464	1.00
C4	H4s	-22943.802	9.250 +- 1.000	9.276 +- 1.294	-0.026	1.00
C4	H4a	-22954.664	-9.250 +- 1.000	-8.924 +- 0.312	-0.326	1.00
C5	H5	-22981.670	13.750 +- 1.000	14.218 +- 0.143	-0.468	1.00
C8	C6	-2092.574	-3.860 +- 1.000	-1.637 +- 0.037	-2.223	1.00
C9	C6	-2116.163	2.540 +- 1.000	1.449 +- 0.099	1.091	1.00
C10	C2	-2106.998	4.860 +- 1.000	1.631 +- 0.177	3.229	1.00

Correlation of experimental and calculated RDCs:

```

RMSD /(Hz) : 1.464

```

```

Q-Factor   : 0.158 (as defined by eg. Cornilescu)

```

```

Q-Da       : 0.037 (as given per default by PALES)

```

```

Q-Baltzar  : 0.158 (as defined by Baltzar Stevansson)

```

```

Chi^2      : 2.144 (RMSD normalized to the sum of all errors)

```

```

N over Chi^2 : 3.732 (Chi^2 normalized to the Number of RDCs (as used by Luy))

```

```

Pearson`s R : 0.985 (Correlation Coefficient)

```

```

Pearson`s R2 : 0.971 (Correlation Coefficient squared)

```

Linear Fit of experimental and calculated RDCs:

```

Chi^2_Fit  : 16.530 (Residue of minimization)

```

```

Fit-Q      : 0.011 (Probability of real chi^2 higher than the one above)

```

```

Offset     : -0.110 +/- 0.397

```

```

Slope      : 0.991 +/- 0.049

```

Tensor properties:

Saupe Order Matrix:

```

8.572e-04 7.853e-04 -3.593e-04

```

```

7.853e-04 -5.819e-04 -1.199e-04

```

```

-3.593e-04 -1.199e-04 -2.753e-04

```

'Irreducible Representation' of Alignment Tensor:

```

A0      A1R      A1I      A2R      A2I
-4.365e-04 -4.651e-04 -1.552e-04 9.314e-04 1.016e-03

```

General Magnitude of Alignment Tensor:

```

GMag      : 2.115e-03 (2*Da/DmaxPQ)*sqrt(pi*(4+3*R^2)/5) with DmaxPQ==1.0

```

Eigenvalues of SaupeMatrix (xx,yy,zz):

```

-3.640e-04 -9.295e-04 1.293e-03

```

Eigenvectors of SaupeMatrix (1st col xx, 2nd col yy, 3rd col zz):

```

-1.896e-01 4.117e-01 -8.914e-01

```

```

-1.493e-01 -9.094e-01 -3.882e-01

```

```

-9.705e-01 5.944e-02 2.339e-01

```


Rotation of PAS to PDB frame (relative orientation):

Euler1 (ZYZ) : alpha = 176.495 beta = 76.476 gamma = -23.534
Euler2 (ZYZ) : alpha = -176.495 beta = 103.524 gamma = 156.466
Euler3 (ZYZ) : alpha = 3.505 beta = 103.524 gamma = 156.466
Euler4 (ZYZ) : alpha = -3.505 beta = 76.476 gamma = -23.534
Averages and Errors from Monte-Carlo-Simulation (1200 steps)
Average : alpha = 176.631 beta = 76.475 gamma = -23.496
Error : alpha = 4.102 beta = 2.157 gamma = 1.413
Cardan (XYZ) : phi = 58.936 theta = -63.050 psi = -114.729

Quaternion : (x = -0.609; y = -0.108; z = 0.764; w = 0.184)
Axis Angle : (x = -0.620; y = -0.109; z = 0.777; w = 158.839)

Da : 6.467e-04 (Axial component of the Saupe tensor: 0.5*SaupeEigenValue(zz))

Dr : 1.885e-04 (Rhombic component of the Saupe tensor: 1/3*(SaupeEigenValue(xx)-SaupeEigenValue(yy)))

Aa : 1.293e-03 (Axial component of the Alignment tensor: SaupeEigenValue(zz))

Ar : 3.770e-04 (Rhombic component of the Alignment tensor: 2/3*(SaupeEigenValue(xx)-SaupeEigenValue(yy)))

Da_NH : 1.396e+01 (Da normalized to one-bond NH dipolar interaction: 0.5*21585.19*Aa)

R : 2.915e-01 (Rhombicity of the Alignment tensor: Ar/Aa (range: [0,2/3]))

eta : 4.372e-01 (Asymmetry parameter of the Alignment tensor: R/Rmax = (SaupeEigenValue(xx)-SaupeEigenValue(yy))/SaupeEigenValue(zz) = (3/2)*R)

GDO : 1.334e-03 (Generalized degree of order: sqrt(2/3)*|SaupeEigenValues|)

7.4.10.2 Tensor in Toluol-d₈

Number of RDCs: 9

Cosine Matrix:

6.943e-01 1.012e-01 -2.385e-02 -8.043e-01 4.722e-02
4.206e-02 3.163e-01 8.727e-02 9.585e-01 6.580e-02
-5.188e-02 -2.538e-02 -6.994e-01 6.234e-01 -6.703e-01
8.067e-01 5.577e-02 -6.453e-02 6.472e-01 -1.737e-01
-4.910e-01 4.245e-01 -5.168e-01 -1.489e-01 4.176e-02
-1.024e-01 -3.673e-01 -2.191e-02 -1.316e-02 8.827e-01
-3.531e-01 -1.255e-01 8.665e-01 -3.571e-01 -4.752e-01
1.702e-02 -4.859e-03 -6.552e-01 6.671e-01 -6.771e-01
-4.407e-01 -1.569e-01 -9.078e-01 -2.262e-01 3.175e-01

SingularValues of Cosine Matrix:

w_i : 1.363e+05 7.852e+04 4.177e+04 3.319e+04 1.296e+04

Condition Number of Cosine Matrix: 10.521

Rank of Cosine Matrix: 5

Saupe vector: zz, xx-yy, xy, xz, yz

S_ij : -1.090e-03 1.908e-05 1.384e-03 -6.260e-04 -6.515e-04

Averages and Error of Saupe vector

Losonczy Method, 1200 Monte-Carlo steps: zz, xx-yy, xy, xz, yz

Average : -1.090e-03 1.982e-05 1.384e-03 -6.263e-04 -6.508e-04

Error : 1.894e-05 6.026e-05 4.896e-05 2.240e-05 3.229e-05

%-Error: : 1.738 304.114 3.536 3.577 4.962

Atherton Method, from Sensitivities: zz, xx-yy, xy, xz, yz

Error : 2.216e-05 6.190e-05 5.343e-05 1.946e-05 3.071e-05

%-Error: : 2.034 312.383 3.859 3.107 4.719

RDCs:

Atom1	Atom2	Dmax	RDCexp	RDCtheo	Residue Weight
C1	H1	-22943.000	0.580 +- 0.800	7.226 +- 0.036	-6.646 1.00
C2	H2	-22931.661	1.050 +- 1.000	12.887 +- 1.095	-11.837 1.00

C3	H3	-22953.059	6.835 +- 1.500	19.865 +- 1.020	-13.030	1.00
C4	H4s	-22943.802	29.470 +- 0.200	28.896 +- 0.559	0.574	1.00
C4	H4a	-22954.664	2.755 +- 0.200	2.434 +- 0.253	0.321	1.00
C5	H5	-22981.670	10.950 +- 0.500	11.320 +- 0.070	-0.370	1.00
C8	C6	-2092.574	-2.180 +- 0.500	-4.425 +- 0.010	2.245	1.00
C9	C6	-2116.163	-2.910 +- 0.500	1.909 +- 0.082	-4.819	1.00
C10	C2	-2106.998	2.060 +- 0.500	1.779 +- 0.120	0.281	1.00

Correlation of experimental and calculated RDCs:

RMSD /(Hz) : 6.523
 Q-Factor : 0.601 (as defined by eg. Cornilescu)
 Q-Da : 0.098 (as given per default by PALES)
 Q-Baltzar : 0.135 (as defined by Baltzar Stevensson)
 Chi^2 : 77.059 (RMSD normalized to the sum of all errors)
 N over Chi^2 : 0.117 (Chi^2 normalized to the Number of RDCs (as used by Luy))
 Pearson`s R : 0.844 (Correlation Coefficient)
 Pearson`s R2 : 0.713 (Correlation Coefficient squared)

Linear Fit of experimental and calculated RDCs:

Chi^2_Fit : 275.382 (Residue of minimization)
 Fit-Q : 0.000 (Probability of real chi^2 higher than the one above)
 Offset : 0.708 +/- 0.213
 Slope : 1.023 +/- 0.020

Tensor properties:

Saupe Order Matrix:

5.545e-04 1.384e-03 -6.260e-04
 1.384e-03 5.354e-04 -6.515e-04
 -6.260e-04 -6.515e-04 -1.090e-03

'Irreducible Representation' of Alignment Tensor:

A0 A1R A1I A2R A2I
 -1.728e-03 -8.104e-04 -8.433e-04 1.235e-05 1.791e-03

General Magnitude of Alignment Tensor:

GMag : 3.484e-03 (2*Da/DmaxPQ)*sqrt(pi*(4+3*R^2)/5) with DmaxPQ==1.0

Eigenvalues of SaupeMatrix (xx,yy,zz):

-8.382e-04 -1.340e-03 2.179e-03

Eigenvectors of SaupeMatrix (1st col xx, 2nd col yy, 3rd col zz):

-7.130e-01 -1.602e-01 -6.826e-01
 7.001e-01 -2.163e-01 -6.805e-01
 -3.860e-02 -9.631e-01 2.664e-01

Rotation of PAS to PDB frame (relative orientation):

Euler1 (ZYZ) : alpha = -92.295 beta = 74.550 gamma = -44.913
 Euler2 (ZYZ) : alpha = 92.295 beta = 105.450 gamma = 135.087
 Euler3 (ZYZ) : alpha = -87.705 beta = 105.450 gamma = 135.087
 Euler4 (ZYZ) : alpha = 87.705 beta = 74.550 gamma = -44.913

Averages and Errors from Monte-Carlo-Simulation (1200 steps)

Average : alpha = -92.084 beta = 74.553 gamma = -44.921
 Error : alpha = 2.448 beta = 0.590 gamma = 0.654
 Cardan (XYZ) : phi = 68.622 theta = -43.046 psi = 167.335

Quaternion : (x = 0.243; y = 0.555; z = -0.741; w = 0.290)

Axis Angle : (x = 0.254; y = 0.580; z = -0.774; w = 146.249)

Da : 1.089e-03 (Axial component of the Saupe tensor: 0.5*SaupeEigenValue(zz))

Dr : 1.674e-04 (Rhombic component of the Saupe tensor: 1/3*(SaupeEigenValue(xx)-SaupeEigenValue(yy)))

Aa : 2.179e-03 (Axial component of the Alignment tensor: SaupeEigenValue(zz))

Ar : 3.348e-04 (Rhombic component of the Alignment tensor: 2/3*(SaupeEigenValue(xx)-SaupeEigenValue(yy)))

Da_NH : 2.351e+01 (Da normalized to one-bond NH dipolar interaction: 0.5*21585.19*Aa)

R : 1.537e-01 (Rhombicity of the Alignment tensor: Ar/Aa (range: [0,2/3]))

eta : 2.305e-01 (Asymmetry parameter of the Alignment tensor: $R/R_{\max} = (\text{SaupeEigenValue}(xx) - \text{SaupeEigenValue}(yy))/\text{SaupeEigenValue}(zz) = (3/2)*R$

GDO : 2.198e-03 (Generalized degree of order: $\sqrt{2/3} * |\text{SaupeEigenValues}|$)

7.4.11 Vergleich der Daten für Strychnin gemessen in Phasen von *poly*-84 und PELG in Chloroform- d_1

7.4.11.1 Tensor für *poly*-84

Number of RDCs: 17

Cosine Matrix:

```
-4.727e-01 4.907e-01 2.816e-02 -2.671e-01 -3.831e-03
-2.912e-01 3.566e-01 4.820e-01 6.619e-01 2.027e-01
-1.100e-01 -1.861e-01 6.395e-01 -4.373e-01 -7.605e-01
-2.705e-01 -1.083e-01 -8.189e-01 4.392e-01 -5.704e-01
-2.726e-01 -1.121e-01 -8.183e-01 4.350e-01 -5.702e-01
9.005e-01 -2.013e-02 5.272e-02 2.207e-01 4.462e-01
5.492e-01 -1.006e-01 2.233e-01 3.728e-01 8.378e-01
-9.630e-02 -2.811e-01 4.670e-01 -3.013e-01 -8.343e-01
-3.923e-01 -8.094e-02 9.140e-01 3.318e-01 3.957e-01
-3.372e-01 -3.844e-01 -4.512e-01 -1.631e-01 6.003e-01
-2.980e-01 2.697e-01 6.767e-01 6.151e-01 2.963e-01
-3.349e-01 2.383e-01 7.516e-01 5.484e-01 3.016e-01
4.221e-01 1.622e-02 -3.839e-01 7.166e-01 -6.586e-01
-1.085e-01 -1.709e-01 6.553e-01 4.554e-01 7.511e-01
9.195e-01 -2.254e-02 -2.910e-02 -1.274e-01 4.323e-01
-4.439e-01 -1.412e-01 -9.202e-01 -2.255e-01 3.051e-01
-3.945e-01 3.976e-01 4.815e-01 4.926e-01 1.375e-01
```

SingularValues of Cosine Matrix:

w_i : 3.076e+05 1.783e+05 1.227e+05 8.226e+04 4.276e+04

Condition Number of Cosine Matrix: 7.193

Rank of Cosine Matrix: 5

Saupe vector: zz, xx-yy, xy, xz, yz

S_ij : 2.614e-04 8.088e-04 6.285e-04 -8.713e-04 -1.642e-05

Averages and Error of Saupe vector

Losonczy Method, 1200 Monte-Carlo steps: zz, xx-yy, xy, xz, yz

Average : 2.614e-04 8.080e-04 6.286e-04 -8.714e-04 -1.669e-05

Error : 8.492e-06 2.300e-05 6.921e-06 1.159e-05 8.378e-06

%-Error: : 3.249 2.847 1.101 1.330 50.188

Atherton Method, from Sensitivities: zz, xx-yy, xy, xz, yz

Error : 1.140e-05 3.734e-05 1.524e-05 1.838e-05 1.591e-05

%-Error: : 4.362 4.622 2.425 2.109 95.295

RDCs:

Atom1	Atom2	Dmax	RDCexp	RDCtheo	Residue	Weight
C3	H3	-23785.201	-12.650 +- 0.800	-12.459 +- 0.103	-0.191	1.01
C22	H22	-23612.973	2.150 +- 0.600	1.530 +- 0.435	0.620	1.02
C2	H2	-23816.402	-16.300 +- 1.000	-14.676 +- 0.291	-1.624	1.01
C1	H1	-23741.705	21.150 +- 1.200	24.841 +- 0.241	-3.691	1.02
C4	H4	-24119.037	25.550 +- 0.500	25.227 +- 0.248	0.323	1.00
C12	H12	-22830.038	-2.750 +- 0.500	-1.201 +- 0.316	-1.549	1.06
C23	H23b	-22762.469	2.850 +- 0.300	3.098 +- 0.347	-0.248	1.06
C16	H16	-23013.637	-6.950 +- 1.500	-7.301 +- 0.334	0.351	1.05
C8	H8	-23237.638	-2.800 +- 0.700	-2.577 +- 0.193	-0.223	1.04
C20	H20a	-23043.186	13.050 +- 0.200	12.682 +- 0.269	0.368	1.05
C20	H20b	-23294.823	0.350 +- 0.200	-0.576 +- 0.419	0.926	1.04
C13	H13	-22897.613	-3.050 +- 0.200	-2.170 +- 0.383	-0.880	1.05

C11	H11a	-23508.363	17.350 +- 0.400	17.196 +- 0.096	0.154	1.03
C11	H11b	-23113.143	3.600 +- 0.300	3.787 +- 0.260	-0.187	1.04
C14	H14	-22918.759	-6.200 +- 0.400	-7.052 +- 0.212	0.852	1.05
C15	H15a	-23225.381	14.250 +- 0.100	14.335 +- 0.312	-0.085	1.04
C15	H15b	-23205.402	-2.250 +- 0.900	-2.081 +- 0.371	-0.169	1.04

Correlation of experimental and calculated RDCs:

RMSD /(Hz) : 1.138
 Q-Factor : 0.097 (as defined by eg. Cornilescu)
 Q-Da : 0.029 (as given per default by PALES)
 Q-Baltzar : 0.049 (as defined by Baltzar Stevensson)
 Chi^2 : 2.710 (RMSD normalized to the sum of all errors)
 N over Chi^2 : 6.272 (Chi^2 normalized to the Number of RDCs (as used by Luy))
 Pearson`s R : 0.996 (Correlation Coefficient)
 Pearson`s R2 : 0.991 (Correlation Coefficient squared)

Linear Fit of experimental and calculated RDCs:

Chi^2_Fit : 32.930 (Residue of minimization)
 Fit-Q : 0.005 (Probability of real chi^2 higher than the one above)
 Offset : 0.072 +/- 0.146
 Slope : 0.994 +/- 0.013

Tensor properties:

Saupe Order Matrix:

2.737e-04 6.285e-04 -8.713e-04
 6.285e-04 -5.351e-04 -1.642e-05
 -8.713e-04 -1.642e-05 2.614e-04

'Irreducible Representation' of Alignment Tensor:

A0 A1R A1I A2R A2I
 4.144e-04 -1.128e-03 -2.126e-05 5.235e-04 8.136e-04

General Magnitude of Alignment Tensor:

GMag : 2.142e-03 (2*Da/DmaxPQ)*sqrt(pi*(4+3*R^2)/5) with DmaxPQ==1.0

Eigenvalues of SaupeMatrix (xx,yy,zz):

-2.135e-04 -1.049e-03 1.262e-03

Eigenvectors of SaupeMatrix (1st col xx, 2nd col yy, 3rd col zz):

-3.523e-01 5.903e-01 -7.262e-01
 -6.544e-01 -7.101e-01 -2.598e-01
 -6.691e-01 3.837e-01 6.365e-01

Rotation of PAS to PDB frame (relative orientation):

Euler1 (ZYZ) : alpha = 150.165 beta = 50.469 gamma = -19.683
 Euler2 (ZYZ) : alpha = -150.165 beta = 129.531 gamma = 160.317
 Euler3 (ZYZ) : alpha = 29.835 beta = 129.531 gamma = 160.317
 Euler4 (ZYZ) : alpha = -29.835 beta = 50.469 gamma = -19.683
 Averages and Errors from Monte-Carlo-Simulation (1200 steps)
 Average : alpha = 150.164 beta = 50.466 gamma = -19.698
 Error : alpha = 0.489 beta = 0.244 gamma = 0.449
 Cardan (XYZ) : phi = 22.202 theta = -46.570 psi = -120.828

Quaternion : (x = -0.425; y = 0.038; z = 0.821; w = 0.379)

Axis Angle : (x = -0.459; y = 0.041; z = 0.888; w = 135.477)

Da : 6.311e-04 (Axial component of the Saupe tensor: 0.5*SaupeEigenValue(zz))

Dr : 2.784e-04 (Rhombic component of the Saupe tensor: 1/3*(SaupeEigenValue(xx)-SaupeEigenValue(yy)))

Aa : 1.262e-03 (Axial component of the Alignment tensor: SaupeEigenValue(zz))

Ar : 5.568e-04 (Rhombic component of the Alignment tensor: 2/3*(SaupeEigenValue(xx)-SaupeEigenValue(yy)))

Da_NH : 1.362e+01 (Da normalized to one-bond NH dipolar interaction: 0.5*21585.19*Aa)

R : 4.411e-01 (Rhombicity of the Alignment tensor: Ar/Aa (range: [0,2/3]))

eta : 6.617e-01 (Asymmetry parameter of the Alignment tensor: R/Rmax = (SaupeEigenValue(xx)-SaupeEigenValue(yy))/SaupeEigenValue(zz) = (3/2)*R)

GDO : 1.351e-03 (Generalized degree of order: $\sqrt{2/3} * |\text{SaupeEigenValues}|$)

7.4.11.2 Tensor für PELG

Number of RDCs: 19

Cosine Matrix:

```
-4.727e-01 4.907e-01 2.816e-02 -2.671e-01 -3.831e-03
-2.912e-01 3.566e-01 4.820e-01 6.619e-01 2.027e-01
-1.100e-01 -1.861e-01 6.395e-01 -4.373e-01 -7.605e-01
-2.705e-01 -1.083e-01 -8.189e-01 4.392e-01 -5.704e-01
-2.726e-01 -1.121e-01 -8.183e-01 4.350e-01 -5.702e-01
9.005e-01 -2.013e-02 5.272e-02 2.207e-01 4.462e-01
-4.053e-01 -7.436e-02 9.250e-01 -3.154e-01 -3.702e-01
5.492e-01 -1.006e-01 2.233e-01 3.728e-01 8.378e-01
-9.630e-02 -2.811e-01 4.670e-01 -3.013e-01 -8.343e-01
4.314e-01 1.833e-01 -9.667e-02 9.622e-01 -1.248e-01
-1.288e-01 -3.073e-01 4.341e-01 -2.612e-01 -8.226e-01
-3.349e-01 2.383e-01 7.516e-01 5.484e-01 3.016e-01
2.895e-01 -1.994e-01 2.555e-01 -2.807e-01 -9.584e-01
-3.457e-01 -3.655e-01 -5.199e-01 -1.849e-01 5.788e-01
4.221e-01 1.622e-02 -3.839e-01 7.166e-01 -6.586e-01
-1.085e-01 -1.709e-01 6.553e-01 4.554e-01 7.511e-01
9.195e-01 -2.254e-02 -2.910e-02 -1.274e-01 4.323e-01
-4.439e-01 -1.412e-01 -9.202e-01 -2.255e-01 3.051e-01
-3.945e-01 3.976e-01 4.815e-01 4.926e-01 1.375e-01
```

SingularValues of Cosine Matrix:

w_i : 1.989e+04 6.158e+04 4.267e+04 4.529e+04 5.689e+04

Condition Number of Cosine Matrix: 0.350

Rank of Cosine Matrix: 5

Saupe vector: zz, xx-yy, xy, xz, yz

S_ij : -6.831e-04 5.214e-04 -7.672e-04 3.119e-04 -1.564e-03

Averages and Error of Saupe vector

Losoncz Method, 1600 Monte-Carlo steps: zz, xx-yy, xy, xz, yz

Average : -6.826e-04 5.205e-04 -7.676e-04 3.116e-04 -1.564e-03

Error : 2.384e-05 4.880e-05 1.818e-05 2.574e-05 1.772e-05

%-Error: : 3.493 9.374 2.368 8.259 1.133

Atherton Method, from Sensitivities: zz, xx-yy, xy, xz, yz

Error : 2.350e-05 4.653e-05 1.855e-05 2.394e-05 1.848e-05

%-Error: : 3.442 8.939 2.417 7.682 1.182

RDCs:

Atom1	Atom2	Dmax	RDCexp	RDCtheo	Residue	Weight
C3	H3	-23785.201	-12.800 +- 1.000	-11.414 +- 0.148	-1.386	1.00
C22	H22	-23612.973	3.000 +- 1.000	2.255 +- 0.941	0.745	1.00
C2	H2	-23816.402	-15.300 +- 1.000	-12.872 +- 0.591	-2.428	1.00
C1	H1	-23741.705	-43.500 +- 1.000	-42.395 +- 0.604	-1.105	1.00
C4	H4	-24119.037	-43.500 +- 1.000	-43.005 +- 0.621	-0.495	1.00
C12	H12	-22830.038	32.400 +- 1.000	29.565 +- 0.800	2.835	1.00
C23	H23a	-23319.941	6.300 +- 1.000	-0.211 +- 0.260	6.511	1.00
C23	H23b	-22762.469	37.400 +- 1.000	40.809 +- 0.835	-3.409	1.00
C16	H16	-23013.637	-14.800 +- 1.000	-17.760 +- 0.692	2.960	1.00
C18	H18a	-23150.120	-9.100 +- 1.000	-8.573 +- 0.927	-0.527	1.00
C18	H18b	-22757.570	-20.600 +- 1.000	-18.200 +- 0.716	-2.400	1.00
C13	H13	-22897.613	12.200 +- 1.000	12.001 +- 0.842	0.199	1.00
C17	H17a	-23161.678	-25.500 +- 1.000	-21.159 +- 0.519	-4.341	1.00
C17	H17b	-23313.565	13.500 +- 1.000	12.090 +- 0.700	1.410	1.00
C11	H11a	-23508.363	-25.800 +- 1.000	-29.816 +- 0.250	4.016	1.00
C11	H11b	-23113.143	33.900 +- 1.000	35.831 +- 0.601	-1.931	1.00
C14	H14	-22918.759	31.500 +- 1.000	30.559 +- 0.566	0.941	1.00
C15	H15a	-23225.381	-8.100 +- 1.000	-9.013 +- 0.804	0.913	1.00
C15	H15b	-23205.402	-2.200 +- 1.000	-1.068 +- 0.786	-1.132	1.00

Correlation of experimental and calculated RDCs:

RMSD /(Hz) : 2.620
 Q-Factor : 0.108 (as defined by eg. Cornilescu)
 Q-Da : 0.043 (as given per default by PALES)
 Q-Baltzar : 0.108 (as defined by Baltzar Stevensson)
 Chi^2 : 6.864 (RMSD normalized to the sum of all errors)
 N over Chi^2 : 2.768 (Chi^2 normalized to the Number of RDCs (as used by Luy)
 Pearson`s R : 0.994 (Correlation Coefficient)
 Pearson`s R2 : 0.988 (Correlation Coefficient squared)

Linear Fit of experimental and calculated RDCs:
 Chi^2_Fit : 104.482 (Residue of minimization)
 Fit-Q : 0.000 (Probability of real chi^2 higher than the one above)
 Offset : -0.204 +/- 0.276
 Slope : 0.997 +/- 0.011

Tensor properties:
 Saupe Order Matrix:
 6.022e-04 -7.672e-04 3.119e-04
 -7.672e-04 8.081e-05 -1.564e-03
 3.119e-04 -1.564e-03 -6.831e-04

'Irreducible Representation' of Alignment Tensor:
 A0 A1R A1I A2R A2I
 -1.083e-03 4.038e-04 -2.024e-03 3.375e-04 -9.930e-04

General Magnitude of Alignment Tensor:
 GMag : -3.449e-03 (2*Da/DmaxPQ)*sqrt(pi*(4+3*R^2)/5) with DmaxPQ==1.0

Eigenvalues of SaupeMatrix (xx,yy,zz):
 1.027e-04 1.831e-03 -1.933e-03

Eigenvectors of SaupeMatrix (1st col xx, 2nd col yy, 3rd col zz):
 -8.309e-01 -5.479e-01 -9.712e-02
 -3.731e-01 6.781e-01 -6.332e-01
 4.128e-01 -4.899e-01 -7.679e-01

Rotation of PAS to PDB frame (relative orientation):
 Euler1 (ZYZ) : alpha = -49.881 beta = 140.162 gamma = -81.280
 Euler2 (ZYZ) : alpha = 49.881 beta = 39.838 gamma = 98.720
 Euler3 (ZYZ) : alpha = -130.119 beta = 39.838 gamma = 98.720
 Euler4 (ZYZ) : alpha = 130.119 beta = 140.162 gamma = -81.280
 Averages and Errors from Monte-Carlo-Simulation (1600 steps)
 Average : alpha = -49.893 beta = 140.154 gamma = -81.274
 Error : alpha = 1.038 beta = 0.576 gamma = 0.905
 Cardan (XYZ) : phi = 140.489 theta = -5.573 psi = 146.598

Quaternion : (x = -0.254; y = 0.905; z = -0.310; w = 0.141)
 Axis Angle : (x = -0.257; y = 0.914; z = -0.313; w = 163.806)

Da : -9.667e-04 (Axial component of the Saupe tensor: 0.5*SaupeEigenValue(zz))

Dr : -5.759e-04 (Rhombic component of the Saupe tensor: 1/3*(SaupeEigenValue(xx)-SaupeEigenValue(yy))

Aa : -1.933e-03 (Axial component of the Alignment tensor: SaupeEigenValue(zz))

Ar : -1.152e-03 (Rhombic component of the Alignment tensor: 2/3*(SaupeEigenValue(xx)-SaupeEigenValue(yy))

Da_NH : -2.087e+01 (Da normalized to one-bond NH dipolar interaction: 0.5*21585.19*Aa)

R : 5.958e-01 (Rhombicity of the Alignment tensor: Ar/Aa (range: [0,2/3]))

eta : 8.937e-01 (Asymmetry parameter of the Alignment tensor: R/Rmax = (SaupeEigenValue(xx)-SaupeEigenValue(yy))/SaupeEigenValue(zz) = (3/2)*R

GDO : 2.176e-03 (Generalized degree of order: sqrt(2/3)*|SaupeEigenValues|)

Danksagung

Ich möchte mich herzlich bei den vielen Personen bedanken, die mich auf unterschiedliche Weise unterstützt und damit zum Gelingen dieser Dissertation beigetragen haben.

An erster Stelle danke ich natürlich *Michael Reggelin* für die interessante Themenstellung, die hervorragenden Arbeitsbedingungen und die angenehme Form der Betreuung, vor allem für die Freiheiten die mir ein eigenständiges Arbeiten ermöglichte.

Bei allen aktuellen und ehemaligen Mitgliedern des Arbeitskreises bedanke ich mich für die freundschaftliche Hilfsbereitschaft und die ausgezeichnete Atmosphäre, in der es ein Vergnügen war zu arbeiten.


Insbesondere meinen Laborkollegen *Vibeke Petersen*, *Andreas Marx*, *Jakob Schilling*, *Alexis Krupp* und *Matthias Hempe*. gilt mein Dank für die zahlreichen fachlichen und persönlichen Ratschläge, Anregungen und Hilfestellungen.

Dem Arbeitskreis von *Christina Thiele* und ihr selbst bin ich zu großem Dank verpflichtet, das sie mich in vielerlei Hinsicht unterstützt habe. *Andreas Marx* möchte ich dieser Stelle besonders danken, da er mich in die Welt der flüssigkristallinen Phasen und ihrer Anwendung in die NMR Spektroskopie eingeführt hat. Auch *Benjamin Böttcher* muss gedankt werden, für seine Versuche mir die NMR Spektroskopie mit all Ihren Facetten und Möglichkeiten nahe zu bringen. *Volker Schmidts* danke ich wiederum für seine Mühen mir die Vorteile und Tücken der theoretischen Chemie und seiner Anwendung zu erläutern.

Bei Mitgliedern des Arbeitskreises Rehahn bedanke ich mich für die freundschaftliche Hilfsbereitschaft wenn ich mal wieder Fragen zur Polymerchemie hatte.


Für die Analytik der im Rahmen dieser Arbeit entstandenen Polymere habe ich einige Personen aus anderen Arbeitskreisen um Hilfe gebeten die Sie mir alle mit großem Enthusiasmus gewährt haben. Da wären *Tinka Spehr* von der AK Stühn für die Anfertigung der SANS, *Christian Dietz* und *Robert Stark* von der AK Stark für AFM Aufnahmen, *Jörg Engstler* und *Idilko Balko* ebenfalls für AFM Aufnahmen und die Raman Spektren vom AK Schneider und *Christiane Bucher* für Einführung in die Viskosimetrie vom AK Rehahn.

Die Zeit unserer gemeinsamen Zusammenarbeit wird für mich immer unvergesslich bleiben. Für das sorgfältige Korrekturlesen dieser Arbeit (oder Teilen daraus) und für ihre wertvollen Hinweisen danke ich *Manuel Hamburger*, *Andreas Marx* und *Alexis Krupp*. Den Service- und Analytik-Abteilungen des Clemens Schöpf-Instituts und des Arbeitskreises Reggelin danke ich für das zuverlässige und schnelle Erstellen von diversen NMR-, Massen- und IR-Spektren, sowie Elementaranalysen und Gelpermeationschromatogrammen.



Ganz besonders möchte ich mich bei meinen Eltern bedanken, ohne die ein Studium und eine Doktorarbeit niemals möglich gewesen wären

Meiner Frau *Dörte* danke ich einfach für alles.



Nils-Christopher Meyer


Eidesstattliche Erklärung

Ich erkläre hiermit an Eides statt, dass ich meine Dissertation selbständig und nur mit den angegebenen Hilfsmitteln angefertigt habe.

Darmstadt, den

Nils-Christopher Meyer





Nils-Christopher Meyer

Erklärung

Ich erkläre hiermit, noch keinen Promotionsversuch unternommen zu haben.

Darmstadt, den

Nils-Christopher Meyer





Lebenslauf

Persönliche Daten

Name	Nils-Christopher Meyer
Geburtsdatum	09. November 1979
Geburtsort	Hamburg

Schul Ausbildung und Grundwehrdienst

08/1992 – 06/1999	Albert-Einstein Gymnasium, Buchholz
10/1999 - 07/2000	Grundwehrdienst Marine an Bord des Trossschiffes „Freiburg“

Studium und Promotion

10/2000 – 08/2002	Grundstudium der Chemie an der Carl von Ossietzky Universität, Oldenburg
10/2002 – 10/2005	Hauptstudium der Chemie an der Christian-Albrechts-Universität, Kiel
03/2004 – 07/2004	ERASMUS-Auslandsaufenthalt an der University of Edinburgh, U.K.
07/2004 – 08/2004	Sommer Schule an der Zheijang University, Hangzhou, China
10/2002 – 06/2006	Diplomarbeit im Arbeitskreis von Prof. Dr. U. Lüning, Kiel „Mehrfachwasserstoffbrücken zur molekularen Erkennung: Kovalente Verknüpfung orthogonaler Erkennungsdomänen“
06/2006 – 10/2010	Promotion im Arbeitskreis von Prof. Dr. M. Reggelin im Rahmen des DFG–Schwerpunktprogramms „Organokatalyse“ (SPP1179) und der DFG Forschergruppe (FOR 934)
03/2011 -	Wissenschaftlicher Mitarbeiter Arbeitskreis Prof. Dr. Thiele im Rahmen des LOEWE Schwerpunktes „Soft Control“